

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the buffer layer which contains an oxide thin film with the laminating thin film which grew epitaxially on Si substrate -- having -- said buffer layer top -- or (100) (001) the laminating thin film which has the perovskite mold oxide thin film of orientation, and has the ferroelectric thin film which grew epitaxially on said perovskite mold oxide thin film.

[Claim 2] The laminating thin film of claim 1 with which said perovskite mold oxide thin film has insulation.

[Claim 3] The laminating thin film of claims 1 or 2 which have a conductive thin film between said perovskite mold oxide thin films and oxide thin films of a buffer layer.

[Claim 4] said perovskite mold oxide thin film -- PbTiO_3 from -- one becoming laminating thin film of claims 1-3.

[Claim 5] One laminating thin film of claims 1-4 with which said ferroelectric thin film consists of PZT.

[Claim 6] The electron device which has one laminating thin film of claims 1-5.

[Claim 7] the buffer layer which contains an oxide thin film on Si (100) substrate -- forming -- subsequently (100) -- or (001) the manufacture approach of a laminating thin film of carrying out epitaxial growth of the perovskite mold oxide thin film of orientation, and carrying out epitaxial growth of the ferroelectric film on it.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPJ are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the laminating thin film containing a ferroelectric thin film, its manufacture approach, and the electron device equipped with this laminating thin film. Said laminating thin film is applied to the thin film piezo electric crystal component used for the thin film vibrator used for the record medium which is made to carry out polarization reversal of the ferroelectric with thin film ferroelectric components, such as a semiconductor memory and an infrared sensor, or an AFM (atomic force microscope) probe, and records information, a mobile transmitter, etc., a thin film VCO, a membrane filter, a fluid injector, etc.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the ferroelectric film is formed on Si substrate which is a semiconducting crystal substrate, the integrated electron device is devised, and it inquires briskly. For example, semiconductor memories, such as a nonvolatile memory, a thin film bulk wave resonator (Film Bulk Acoustic Resonator : FBAR), a thin film VCO, a membrane filter, etc. are mentioned. In these electron devices, in order to secure the optimal device property and its repeatability, for the disturbance of the physical quantity by the grain boundary, it is difficult to acquire a good device property, and an epitaxial film near the most perfect possible single crystal is desired with the polycrystalline substance. Moreover, since polarization shafts are the [001] directions many of ferroelectrics, in order to obtain outstanding strong dielectric characteristics, it is desirable [the epitaxially grown ferroelectric film] that it is orientation (001).

[0003] as the typical thing of a ferroelectric thin film -- PbTiO₃, PZT, and BaTiO₃ etc. -- a perovskite mold oxide is mentioned. In order to carry out epitaxial growth of these perovskite mold oxide thin films easily on Si single crystal substrate, this invention persons have proposed the approach currently indicated by JP,9-110592,A etc.

[0004] Among these ferroelectric thin films, since PZT is also an ingredient equipped also with the outstanding piezo-electric property, it it not only shows a property desirable as a ferroelectric, but is one of the ingredients with which the application to various electron devices is expected most by carrying out epitaxial growth to up to Si.

[0005] Although the attempt which forms PZT on Si substrate is made partly until now, it is the film which carried out orientation to bearing (111) of the many (101) etc., or the polycrystal film, and it is very difficult to carry out epitaxial growth of the PZT film on Si substrate.

[0006] Under such circumstances, this invention persons show how to grow ferroelectric thin films, such as PZT, epitaxially in orientation (001) on Si (100) substrate in above-mentioned JP,9-110592,A and JP,10-223476,A, JP,11-26296,A, etc.

[0007] the result to which this invention persons repeated examination to ferroelectric thin films, such as these epitaxially grown PZT(s), and the electron device with which the ferroelectric thin film was used -- Si (100) substrate top -- first -- PbTiO₃ etc. -- it found out that the ferroelectric film which was further excellent in the property was obtained by carrying out epitaxial growth of the perovskite mold oxide thin film, and carrying out epitaxial growth of the ferroelectric film, such as PZT, on it.

[0008] until now -- the substrate of perovskite mold ferroelectrics, such as PZT, -- PbTiO₃ etc. -- the structure in which ferroelectrics, such as PZT, were formed on it is known by making a layer into a substrate.

[0009] For example, after forming conductive coats, such as Pt, through buffer coats, such as Ti, on substrates, such as Si, and forming a substrate dielectric layer by the spatter on it, the structure which formed the perovskite mold oxide dielectric layer by the spatter is indicated by JP,6-57411,A, and it is indicated by it that a dielectric thin film with few crystalline outstanding pinholes is obtained by this. Moreover, the dielectric thin film which has the laminated structure of the perovskite mold dielectric film which does not contain Zr, and the perovskite mold dielectric thin film containing Zr is indicated by JP,6-290983,A, and it is describing by it that a dielectric thin film is producible at the substrate temperature of 500 degrees C or less. At JP,7-99252,A, when the manufacture approach which forms the lead titanate film on a substrate and forms the titanium-zirconate lead film on it, and the semiconductor device are indicated and it forms a PZT thin film with a sol-gel method, that it is effective in making it fall by 100 degrees C is describing the phase transition temperature from a pyrochlore phase to a perovskite phase. the main insulator layer which consists of PZT etc. in JP,6-89986,A, and PbTiO₃ etc. -- from -- the structure where the becoming subinsulator layer has touched indicates -- having -- **** -- MOCVD -- in case the ferroelectric film of polycrystal is produced using law, it excels in crystallinity and it is supposed that the ferroelectric film with little leak can be formed.

[0010] It is the polycrystal film, and generally, each above example is difficult to obtain the crystalline good film, when the ferroelectric film is made to form on the electrode of polycrystal. in such a case, PbTiO₃ etc. -- forming a substrate layer and forming ferroelectric film, such as PZT, on it -- PZT -- comparing -- PbTiO₃ In order that the direction may tend to form the nucleus of a perovskite mold, crystallization of PZT is urged and it is supposed that crystallization temperature and formation temperature can be lowered or crystallinity can be improved.

[0011] on the other hand -- the epitaxial film on a substrate -- PbTiO₃ etc. -- there is the following in the example by which the substrate layer is examined. In JP,7-172984,A, in an example, Pt is formed on MgO and the initial layer of a PLT thin film and the main deposit of a PZT thin film are formed on it. Among these, since it is describing that the initial layer of PLT is a nearly perfect epitaxial film, it is thought that the PZT main deposit on it is an epitaxial film or the crystalline film near it. In this official report, it is supposed by forming the initial layer of PLT that PZT can be formed at temperature lower 50 degrees C than the case where there is no initial layer. The structure which formed the perovskite mold ferroelectric thin film which uses Pb and Ti as a principal component as the 1st layer on a substrate, and the perovskite mold ferroelectric thin film which uses Pb, Ti, and Zr as a principal component as the 2nd layer on the GaAs substrate is indicated by JP,7-193135,A. In the example of this official report, forming PLT as the 1st layer, forming PZT as the 2nd layer on a GaAs (100) substrate, and forming a crystalline good thin film thereby till then supposes that the thin film which carried out orientation to the c-axis of difficult PZT or PLZT was obtained.

[0012] thus -- the epitaxial film on a substrate -- PbTiO₃ etc. -- although there is an example in which the substrate layer is examined, there is no example which is the ferroelectric film which grew epitaxially on Si substrate, and was examined. since [moreover,] the ferroelectric film makes the crystal of a perovskite structure in agreement with the atomic arrangement of the crystal on the front face of a substrate and deposits it from the beginning of growth, when epitaxial growth is carried out on Si substrate by the approach indicated by JP,9-110592,A by these people and JP,10-223476,A, JP,11-26296,A, etc. -- PbTiO₃ etc. -- a substrate layer is not formed but the epitaxial film of nearly-perfect-crystal nature is obtained also for **. the epitaxial film on Si substrate -- setting -- PbTiO₃ etc. -- having the property in which the ferroelectric thin film formed using the substrate layer of a perovskite mold oxide was excellent compared with the case where a substrate layer is not used will not be found out without this invention.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is offering the

laminating thin film which contains the ferroelectric thin film which was further excellent in the property on Si substrate, its manufacture approach, and the electron device which has the laminating thin film.

[0014] Moreover, it aims at offering the record medium which is made to carry out polarization reversal of the ferroelectric using the laminating thin film containing the ferroelectric thin film of the outstanding property by this invention formed on Si single crystal substrate which is a semiconductor with thin film ferroelectric components, such as a thin film piezo electric crystal component used for the thin film vibrator used for a mobile transmitter etc., a thin film VCO, a membrane filter, a fluid injector, etc., a semiconductor memory, and an infrared sensor, or an AFM (atomic force microscope) probe, and records information.

[0015]

[Means for Solving the Problem] Such a purpose is attained by this invention of following the (1) - (7).

(1) the buffer layer which contains an oxide thin film with the laminating thin film which grew epitaxially on Si substrate -- having -- said buffer layer top -- or (100) (001) the laminating thin film which has the perovskite mold oxide thin film of orientation, and has the ferroelectric thin film which grew epitaxially on said perovskite mold oxide thin film.

(2) The laminating thin film of the above (1) with which said perovskite mold oxide thin film has insulation.

(3) The above (1) which has a conductive thin film between said perovskite mold oxide thin films and oxide thin films of a buffer layer, or (2) laminating thin films.

(4) said perovskite mold oxide thin film -- PbTiO_3 from -- one becoming laminating thin film of above-mentioned (1) - (3).

(5) One laminating thin film of above-mentioned (1) - (4) with which said ferroelectric thin film consists of PZT.

(6) The above (1) Electron device which has one laminating thin film of - (5).

(7) the buffer layer which contains an oxide thin film on Si (100) substrate -- forming -- subsequently (100) -- or (001) the manufacture approach of a laminating thin film of carrying out epitaxial growth of the perovskite mold oxide thin film of orientation, and carrying out epitaxial growth of the ferroelectric film on it.

[0016]

[Function] In the laminating thin film with which this invention persons have the ferroelectric thin film which grew epitaxially on Si substrate The result of having repeated examination to the ferroelectric thin film and the electron device using the ferroelectric thin film, Si (100) substrate top -- first -- PbTiO_3 etc. -- it found out that the ferroelectric film which was further excellent in the property was obtained by carrying out epitaxial growth of the perovskite mold oxide thin film, and carrying out epitaxial growth of the ferroelectric film, such as PZT, on it.

[0017] And if the laminating thin film containing the ferroelectric thin film of the outstanding property by this invention formed on Si single crystal substrate which is a semi-conductor is used The thin film vibrator, the thin film VCO, membrane filter which are used for a mobile transmitter etc., It is very useful in case it applies to various fields, such as a record medium which is made to carry out polarization reversal of the ferroelectric with thin film ferroelectric components, such as a thin film piezo electric crystal component used for a fluid injector etc., a semiconductor memory, and an infrared sensor, or an AFM (atomic force microscope) probe, and records information.

[0018]

[Embodiment of the Invention] Or the laminating thin film of this invention grew epitaxially through the buffer layer on Si substrate (001) (100), the perovskite mold oxide thin film of orientation is formed, and the ferroelectric thin film which grew epitaxially on said perovskite mold oxide thin film is formed.

[0019] In addition, it means that the field exists that a thin film is orientation (001) in this specification almost in parallel (001) with a film surface.

[0020] The single orientation film in this specification means the thing of the crystallization film with which the target crystal face is equal to a substrate front face and parallel. When

measurement by the X diffraction (XRD) is performed, specifically, it is the film of the maximum peak intensity of the field which the reflective peak intensity of things other than the field made into the purpose makes the purpose which is 5% or less preferably 10% or less. for example, the single (00L) orientation film, i.e., the c-th page single orientation film, -- 10% or less of the maximum peak intensity of the field (00L) reflection of reflectivity other than a field (00L) by membranous 2 theta-theta X diffraction -- desirable -- 5% or less of thing -- it is . in addition, this specification -- setting (00L) -- the field of a sequence (001) -- namely, (001) -- etc. (002) etc. -- it is the display which names an equivalent field generically.

[0021] Moreover, in this specification, an epitaxial film needs to be single orientation film mentioned above in the first place. The second condition of the epitaxial film in this specification is that a crystal is assembled in both the direction of a x axis, the direction of the y-axis, and the direction of the z-axis, and is carrying out orientation, when the inside of a film surface is made into a x-y side and the direction of thickness is made into the z-axis. Such orientation can be checked by the sharp pattern of the shape of the shape of a spot and a streak being shown by RHEED evaluation. For example, when turbulence is in crystal orientation in the buffer layer to which irregularity exists in a front face, the shape of a sharp spot does not become but a RHEED image shows the inclination extended in the shape of a ring. It can be called an epitaxial film if the two above-mentioned conditions are satisfied.

[0022] Moreover, in this specification, although the epitaxially grown film contains an epitaxial film, it also contains the thin film which is an epitaxial film and is domain structure film at a room temperature at the time of growth. In the case of tetragonal perovskite mold oxide thin films, such as a PZT thin film, it grows up as an epitaxial film (100) of a cubic [growth temperature], after growth, while cooling, phase transition is carried out to *****, and the 90-degree domain structure film with which orientation (100) and orientation (001) are intermingled is also contained.

[0023] Hereafter, the gestalt of operation of this invention is explained to a detail.

[Buffer layer] The buffer layer used by this invention carries out the laminating of the conductive thin film on the things which carried out the laminating of the monolayer of an oxide, or two or more oxides, or those oxides. A buffer layer is prepared between perovskite mold oxide and a substrate, and has the role which makes high quality carry out epitaxial growth of the perovskite mold oxide on Si substrate. A buffer layer functions again also as an etching stopper layer at the time of beer hall etching processing of the function as an insulator, a FBAR component, etc. The buffer layer which carried out the laminating of the conductive thin film functions also as an electrode. If a ferroelectric thin film is formed on a conductive thin film, various electron devices, such as a thin film bulk resonator with a good property, will be realized.

[0024] In order to obtain a crystalline good ferroelectric thin film, it is necessary to form a buffer layer as an epitaxial film near a single crystal. an approach [which is shown in these people's JP,9-110592,A to such a demand], i.e., Si single crystal substrate, top -- ZrO₂ of orientation (001) the layer containing a thin film, a fully-stabilized-zirconia thin film, a rare-earth-elements oxide thin film, etc. -- preparing -- a this top -- BaTiO₃ etc. -- from -- it is desirable to use the approach of forming the perovskite layer of the orientation becoming (001) and forming the conductive thin film which consists of Pt etc. on this perovskite layer. It is because Pt cannot serve as orientation (111) or polycrystal and Pt (100) single orientation film cannot be formed, if preparing a perovskite layer forms Pt thin film directly on ZrO₂ (001) thin film. This is ZrO₂. It is because the grid mismatching of a field (001) and Pt (100) side is large, so it grows up considering a field stable (111) in energy as a growth side rather than it grows up considering a field as a growth side rather than Pt grows epitaxially namely, (100).

[0025] The laminating thin film indicated by JP,11-312801,A may be used for a buffer layer. Since the conductive thin film is formed on the buffer layer which has a facet, the laminating thin film indicated by this official report is BaTiO₃. It is not necessary to form perovskite mold thin films of plural presentations, such as a thin film. Therefore, a good crystalline epitaxial conductivity thin film can be produced more easily. It is the description that, as for the buffer layer indicated by this official report, an interface with a conductive thin film includes a {111} facet side. Since this buffer layer is the epitaxial film of cubic (100) orientation, tetragonal (001)

orientation, or monoclinic system (001) orientation, that facet side is a {111} facet side. A conductive thin film grows epitaxially as {111} orientation film on the {111} facet side of a buffer layer. With growth of a conductive thin film, the crevice constituted by the facet side is filled, and finally, the front face of a conductive thin film becomes flat, and it becomes parallel [this front face] to a substrate front face. Although this front face turns into a cubic (100) side, it may turn into a tetragonal (001) side by distortion of a crystal lattice etc.

[0026] The conductive thin film prepared in the front face on which the facet side of a buffer layer exists grows filling the crevice constituted by the facet side, as mentioned above, and finally, a conductive thin film front face becomes flat, and it becomes parallel to a substrate front face.

[0027] Although the conductive thin film is usually the cubic epitaxial film in which the field (100) carried out orientation to the film surface at parallel, a crystal may deform it with stress, for example, it may turn into an epitaxial film of tetragonal (001) orientation.

[0028] As for a conductive thin film, it is desirable to use at least one sort of Pt, Ir, Pd, Rh, and Au as a principal component, and it is desirable to consist of alloys containing the simple substances of these metals or these metals. Moreover, a conductive thin film may be a laminating thin film which consisted of two or more sorts of thin films with which presentations differ. A conductive thin film may be a laminating thin film of a metal thin film and a conductive oxide thin film. In the case of the laminating thin film, the insulating thin film may be formed between the layers of each conductive thin film.

[0029] A conductive thin film can impress electric field etc. to functional thin films, such as a ferroelectric thin film formed on it, effectively.

[0030] 10-500nm of thickness of a conductive thin film is 50-200nm more preferably. If too thin, crystallinity and front-face nature will be spoiled. If too thick, the resonance characteristic will be spoiled when it uses for piezo electric crystal components, such as FBAR. When the buffer layer from which a buffer layer front face is constituted by the facet side is used, in order to bury the irregularity of a buffer layer, it is desirable to set thickness to 30nm or more, and thickness, then sufficient surface surface smoothness 100nm or more are obtained. Moreover, in order to make it fully function as an electrode, it is desirable to set thickness to 50-500nm.

[0031] the specific resistance of a conductive thin film -- desirable -- 10^{-7} - 10^3 Ωcm -- more -- desirable -- 10^{-7} to 10^{-2} It is Ωcm . In addition, it sets like the formation fault of a buffer layer between a buffer layer and Si substrate, and is SiO_2 . Although a layer may arise, it is this SiO_2 . A layer is expected to be formed when Si front face oxidizes after a buffer layer begins to grow epitaxially, and there is what checks the epitaxial growth of a buffer layer. [no] Therefore, this SiO_2 The layer may exist.

[0032] [Perovskite mold oxide thin film] The perovskite mold oxide thin film is formed in contact with the buffer layer top.

[0033] In order that a perovskite mold oxide thin film may make good the crystallinity of the ferroelectric film formed on it, it is necessary to grow epitaxially to a buffer layer. When a perovskite mold oxide thin film is a cubic (100), it is desirable that it is the epitaxial film which carried out single orientation. Although it is desirable that it is the single orientation film when it is ***** (001), you may have 90-degree domain structure of orientation (100) and orientation (001) with the stress from Si substrate.

[0034] As for a perovskite mold oxide thin film, it is desirable to have insulation. The specific resistance of a perovskite mold oxide thin film is 10^3 preferably. It is 10^6 - 10^{12} more preferably more than Ωcm . It is Ωcm extent.

[0035] As an ingredient of a perovskite mold oxide thin film, BaTiO_3 , PbTiO_3 , and rare-earth-elements content lead titanate are desirable, and it is PbTiO_3 . It is still more desirable. PbTiO_3 Then, it becomes easy to form Pb system ferroelectric thin films, such as PZT, on it.

[0036] Although it is more desirable to make it thin to extent which does not cause the fall of the function of the ferroelectric thin film formed on it, if the thickness of a perovskite mold oxide thin film is too thin, the effectiveness of it of preparing this layer will be lost. 5-100nm is desirable and, specifically, 10-50nm is still more desirable.

[0037] [Ferroelectric thin film] A ferroelectric thin film is prepared on a perovskite mold oxide

thin film. Although what is necessary is just to choose a ferroelectricity, piezoelectric, etc. suitably according to the function demanded, the following ingredients are suitable, for example. [0038] (A) Perovskite die materials : Pb system perovskite compound; Bi system perovskite compounds, such as rare-earth-elements content lead titanate, PZT (zircon lead titanate), and PLZT (zircon titanate-acid lanthanum lead) etc. The above simplicity, compound, various layer-like perovskite compounds.

[0039] in addition -- this specification -- PbTiO_3 etc. -- although the ratio x of O in ABO_x is altogether displayed as 3 like, x is not limited to 3. Since there are some which construct the perovskite structure stabilized in an oxygen defect or hyperoxia depending on the perovskite ingredient, in ABO_x , the value of x is usually 2.7 to about 3.3. Moreover, A/B is not limited to 1. By changing A/B, electrical characteristics, such as strong dielectric characteristics and a piezo-electric property, and surface surface smoothness and crystallinity can be changed. Therefore, A/B may be changed according to the property of the ferroelectric thin film needed. Usually, A/B is 0.8 to about 1.3. In addition, A/B can be calculated from X-ray fluorescence analysis.

[0040] In addition, Above PZT is $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$. It is the solid solution of a system. Moreover, Above PLZT is the compound with which La was doped by PZT, and is ABO_3 . If a notation is followed, it will be O_3 , for example (Pb:0.89-0.91, La:0.11-0.09) (Zr:0.65, Ti:0.35). It is expressed like.

[0041] In a perovskite mold ferroelectric, since PZT is excellent also in a piezo-electric property besides strong dielectric characteristics, it is desirable. As $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Zr})$ an atomic ratio, the presentation of a PZT thin film has the desirable range of 0.60-0.90, and is still more desirable. [of the range of 0.70 to 0.85] Strong dielectric characteristics or the resonance characteristic gets worse from 0.60 in few presentation regions of the rate of Ti. On the other hand, if there are too many rates of Ti, insulation will get worse.

[0042] As rare-earth-elements content lead titanate, it is desirable that the rate of an atomic ratio uses the range of $(\text{Pb}+\text{R})/\text{Ti}=0.8-1.3$ and $\text{Pb}/(\text{Pb}+\text{R})=0.5-0.99$ and the thing of the presentation which is in the range of $(\text{Pb}+\text{R})/\text{Ti}=0.9-1.2$ and $\text{Pb}/(\text{Pb}+\text{R})=0.7-0.97$ especially. The rare-earth-elements content lead titanate of this presentation is indicated by JP,10-17394,A.

[0043] (B) Tungsten bronze die materials : tungsten bronze mold oxides, such as SBN (niobic acid strontium barium) and PBN (lead niobate barium) etc.

[0044] As tungsten bronze die materials, the tungsten bronze die materials of Landoit-Borenstein.Vol.16 publication of the collection of ferroelectric ingredients are desirable. Specifically Nb (Ba, Sr) 2O_6 and Nb (Ba, Pb) 2O_6 , $\text{PbNb } 2\text{O}_6$, $\text{PbTa } 2\text{O}_6$, $\text{BaTa } 2\text{O}_6$, and $\text{PbNb } 4\text{O}_{11}$, $\text{PbNb } 2\text{O}_6$, $\text{SrNb } 2\text{O}_6$, and $\text{BaNb } 2\text{O}_6$ etc. -- these solid solutions are desirable and SBN [(Ba, Sr) Nb₂ O_6] and PBN [(Ba, Pb) Nb 2O_6] are desirable especially.

[0045] A ferroelectric thin film needs to grow epitaxially on the perovskite mold oxide thin film of a substrate. Although it is desirable that it is the single orientation film when a ferroelectric thin film is ***** (001), you may have 90-degree domain structure which consists of an orientation (100) crystal and an orientation (001) crystal with the stress from Si substrate.

[0046] The [manufacture approach] Although what is necessary is not to limit especially the formation approach of a buffer layer, a perovskite mold oxide thin film, and a ferroelectric thin film, but just to choose from the approach of forming suitably by making these into an epitaxial film on Si single crystal substrate, it is desirable to use the vacuum deposition currently preferably indicated especially by vacuum deposition, said JP,9-110592,A, JP,10-287494,A by these people, etc.

[0047] the buffer layer which consists of a laminated structure of a fully-stabilized-zirconia thin film and Pt thin film as an example of the manufacture approach hereafter, and PbTiO_3 from -- formation of the laminating thin film using the becoming perovskite mold oxide thin film and the ferroelectric thin film which consists of PZT is explained.

[0048] In enforcing this manufacture approach, it is desirable to use the vacuum evaporatio equipment 1 of a configuration as shown, for example in drawing 1 .

[0049] This vacuum evaporatio equipment 1 has vacuum tub 1a in which vacuum pump P was prepared, and the holder 3 which holds a substrate 2 in the lower part is arranged in this vacuum

tub 1a. It connects with the rotation means 5, such as a motor, through the revolving shaft 4, and can rotate with this rotation means 5, and this holder 3 can rotate a substrate 2 now in that field. The above-mentioned holder 3 builds in the heating means 6, such as a heater which heats a substrate 2.

[0050] Vacuum evaporatio~~no~~ equipment 1 is equipped with the oxidizing gas feeder 7, and, as for the oxidizing gas feed hopper 8 of this oxidizing gas feeder 7, the above-mentioned holder 3 is arranged immediately caudad. As for a oxidizing gas, the partial pressure is made high with about two substrate by this. The 3rd evaporator 11 which supplies the 2nd evaporator 10 which supplies the 1st evaporator 9 which supplies Zr etc. below, TiO_x ($x=1.67$), etc., PbO , etc. to the pan of a holder 3 is arranged. The energy supplying devices (an electron ray generator, resistance heating equipment, etc.) which supply the energy for evaporation other than each evaporation source are arranged at each [these] evaporator.

[0051] First, a substrate is set to the above-mentioned holder. With this manufacture approach, it is a large area substrate, 10cm^2 [for example,], about a homogeneous thin film. It can form on a substrate with the above area. Thereby, the electron device which has the laminating thin film of this invention can be made very cheap compared with the former. In addition, especially the upper limit of the area of a substrate is 2400cm^2 in the present condition, although there is nothing. It is extent. Moreover, it is possible not the whole wafer surface but to choose with a mask etc. partially and to form a laminating thin film.

[0052] It is desirable to perform surface treatment to Si substrate before formation of a buffer layer. As for the surface treatment of a substrate, it is desirable to use the art indicated by said JP,9-110592,A, JP,10-287494,A, etc., for example.

[0053] Si crystal on the front face of a substrate is in the condition of it having been covered with Si oxide layer and having been protected, after such surface treatment. And this Si oxide layer is returned and removed by metals, such as Zr supplied to a substrate front face, in the case of the buffer stratification.

[0054] Next, a buffer layer is formed. It is desirable to use the manufacture approach indicated by JP,11-312801,A for formation of a buffer layer which consists of a laminated structure of fully stabilized zirconia and Pt. Also when forming the buffer layer of other structures, it is desirable to use the approach indicated by said JP,11-312801,A, JP,9-110592,A, etc.

[0055] As for formation of a perovskite mold oxide thin film, it is desirable to carry out using the approach indicated by said JP,9-110592,A etc. PbTiO_3 As for substrate temperature, in the case of formation, it is desirable to consider as $500\text{--}750$ degrees C, and it is still more desirable to it to consider as $550\text{--}650$ degrees C. If substrate temperature is too low, the crystalline high film will be hard to be obtained, if substrate temperature is too high, the presentation gap by reevaporation will be produced or the irregularity of a membranous front face will tend to become large. In addition, the reevaporation of a raw material can be reduced by introducing the oxygen radical of a minute amount in a vacuum tub at the time of vacuum evaporatio~~no~~. Specifically, it is PbTiO_3 . In a thin film, there is effectiveness which controls the reevaporation of Pb or PbO .

[0056] When the lattice constant of the a-axis of the ingredient used for a perovskite mold oxide thin film is smaller than the lattice constant of the a-axis of the ingredient used for the ferroelectric thin film produced on it, the ferroelectric film can be expanded in the direction of a c-axis using the elastic distortion by misfit, and the ferroelectric film which carried out orientation from the interface of a perovskite mold oxide thin film and a ferroelectric thin film to the thickness (001) of dozens of nanometers can be obtained.

[0057] Next, a ferroelectric thin film is formed. PbTiO_3 which grew epitaxially on Si substrate The method of up turning the epitaxial growth of the ferroelectric thin films, such as PZT, further was not learned, but was newly found out by this invention. Hereafter, the case where PZT is formed as a ferroelectric thin film is explained to a detail.

[0058] As for formation of the PZT thin film to a perovskite mold oxide thin film top, it is desirable to supply PbO , TiO_x ($x=1.67$), and Zr from each evaporation source, and to perform them, introducing a oxidizing gas. Although oxygen, ozone, atom-like oxygen, NO_2 , radical oxygen, etc. can be used for oxidizing quality gas, it is desirable to use the oxygen which radical-ized the

great portion of oxidizing quality the great portion of [a part or]. Thereby, the reevaporation of Pb or PbO can be suppressed at the time of formation of a PZT thin film. PbO cannot re-evaporate the reason using PbO as a leaden evaporation source easily on a hot substrate compared with Pb, and it is because deposit efficiency is high. Moreover, the reason using TiOx as an evaporation source of titanium is also that deposit efficiency is high similarly. If Ti is used instead of TiOx, since oxygen is taken by Ti, and PbO serves as Pb and re-evaporates, it is not desirable. x [in addition,] in TiOx -- desirable -- $1 < x < 1.9$ -- more -- desirable -- $1 < x < 1.8$ -- further -- desirable -- $1.5 < x < 1.75$ -- it is $1.66 < x < 1.1.75$ especially preferably. If such TiOx adds heat energy, it will fuse within a vacuum tub and the stable vapor rate will be obtained.

[0059] As for the substrate temperature at the time of PZT formation, it is desirable to consider as 500–650 degrees C. A membrane formation rate is 0.100 – 0.500 nm/s more preferably 0.050 to 1.000 nm/s. If a membrane formation rate is too slow, it will be difficult to keep a membrane formation rate constant, and the film will tend to become heterogeneity. On the other hand, if a membrane formation rate is too quick, membranous crystallinity will get worse.

[0060] What is necessary is just to supply them on a substrate with the vapor rate of the ratio corresponding to the presentation ratio made into the purpose, since TiOx and Zr are incorporated by the PZT crystal as which it supplied and with which the whole quantity grows on a substrate mostly. However, since vapor pressure is high, a lifting and the control to like are difficult for PbO in a presentation gap. By this formation approach, this property of PbO is used conversely and the supply quantitative ratio to the substrate from a PbO evaporation source is made superfluous to the ratio in the PZT film crystal formed. The degree of overage considers $Pb/(Ti+Zr)$ as the atomic ratios E of Pb supplied from an evaporation source, and $(Ti+Zr) [Pb/(Ti+Zr)]$. When $Pb/(Ti+Zr)$ is considered as Pb in the ferroelectric thin film then formed, and the atomic ratios F with $(Ti+Zr) [Pb/(Ti+Zr)]$, These relation E [Pb/ They are $E[Pb/(Ti+Zr)]/F[Pb/(Ti+Zr)] = 1.7-2.5$ and the thing more preferably set to $E[Pb/(Ti+Zr)]/F[Pb/(Ti+Zr)] = 1.9-2.3$ preferably. $(Ti+Zr)]/F[Pb/(Ti+Zr)] = 1.5-3.5$ -- It is. PbO which is not included in superfluous PbO or a superfluous perovskite structure will be re-evaporated on a substrate front face, and only the PZT film of a perovskite structure will grow on a substrate. E $[Pb/(Ti+Zr)]$ If $/F [Pb/(Ti+Zr)]$ is too small, it becomes difficult to fully supply Pb into the film, and the ratio of $Pb/(Ti+Zr)$ in the film will become low too much, and will not serve as a crystalline high perovskite structure. On the other hand, if $E[Pb/(Ti+Zr)]/F [Pb/(Ti+Zr)]$ is too large, the ratio of $Pb/(Ti+Zr)$ in the film will become large too much, other Pb rich phases will appear besides a perovskite phase, and perovskite single phase structure will no longer be acquired.

[0061] As explained above, by raising deposit efficiency, using PbO and TiOx as an evaporation source, and oxidizing powerfully by radical oxygen, and setting substrate temperature as the predetermined range, the excess and deficiency of Pb twist and the PZT crystal of stoichiometry grows in self align on a substrate mostly. This approach is an epoch-making method of manufacturing the lead system perovskite crystal thin film of stoichiometry, and is an approach by which a crystalline, very high ferroelectric thin film is obtained.

[0062] Membrane formation area is 2 10cm. When forming membranes on the front face of the substrate which is the diameter of 2 inches when it is more than extent for example, oxidation reaction can be promoted throughout a membrane formation field by rotating a substrate, as shown in drawing 1 , and supplying a oxidizing gas uniformly throughout a substrate front face. Thereby, moreover, formation of the homogeneous film is attained by the large area. At this time, the rotational frequency of a substrate is 10rpm. It is desirable that it is above. If a rotational frequency is low, it will be easy to produce distribution of thickness in a substrate side. Especially the upper limit of the rotational frequency of a substrate is usually device top 120rpm of vacuum devices, although there is nothing. It becomes extent.

[0063] As mentioned above, although the detail of the formation approach of a ferroelectric thin film was explained, since especially this approach can be enforced in the comparison with the conventional vacuum evaporation technique, the sputtering method, the laser abrasion method, etc. under the operating condition which does not have the room of mediation of an impurity so that clearly and which is moreover easy to control, it is suitable to obtain the specified substance with good repeatability and high integrity by the large area.

[0064] Furthermore, even if it uses MBE equipment in this approach, the target thin film can completely be obtained similarly.

[0065] Although how to form a PZT thin film was explained above, this approach can be applied also to formation of the thin film which consists of other Pb system ferroelectric ingredients, and the same effectiveness is acquired also by these cases. Moreover, it is applicable also to Bi system oxide thin film. Also in Bi system oxide thin film, although presentation control was inadequate in the vacuum until now since the vapor pressure of Bi was high, it sets to this approach, and it is Bi₂O₃ about a PbO evaporation source. It is checking that it can form similarly by changing to an evaporation source. Also in Bi system, Bi is incorporated by the crystal in self align without excess and deficiency, and the ferroelectric thin film crystal of stoichiometry is obtained.

[0066] [Electron device] The laminating thin film of this invention is processed according to a semi-conductor process. Thin film ferroelectric components constituted as the gate of a capacitor and FET, such as a semiconductor memory and an infrared sensor, The record medium which is made to carry out polarization reversal of the ferroelectric with an AFM (atomic force microscope) probe etc., and records information, Or it is applicable to the thin film piezo electric crystal component which is used for a mobile transmitter etc. and which is used for thin film vibrator, such as FBAR, a thin film VCO, a membrane filter, a fluid injector, etc. Thin film vibrator, such as FBAR, a thin film VCO, and a membrane filter are desirable also especially in these.

[0067] Processing by the semi-conductor process may be performed by any of the process in the middle of formation after formation of a laminating thin film. For example, after forming the buffer layer containing a conductive thin film, a perovskite mold oxide thin film may be formed on the buffer layer which removed the conductive thin film partially by etching etc.

[0068] Since the front-face nature may be getting worse even if Si substrate has exposed the part from which the buffer layer was removed or a part of buffer layer remains when forming a perovskite mold oxide thin film after removing a part of buffer layer, the perovskite mold oxide thin film formed on it not growing epitaxially and a pyrochlore phase may be formed. In such a case, it is required for the part which has not removed any buffer layer for the perovskite mold oxide thin film to grow epitaxially.

[0069] as a perovskite mold oxide thin film -- PbTiO₃ etc. -- by using the ingredient which is easy to form the crystal of perovskite type structure compared with PZT, the crystallinity of the ferroelectric thin film in the part from which the buffer layer was removed can be raised, or formation of a pyrochlore phase can also be suppressed.

[0070]

[Example] Hereafter, the concrete example of this invention is shown and this invention is further explained to a detail.

[Example 1] It is ZrO₂ on Si (100) single crystal substrate. A thin film and Y₂O₃ A thin film, Pt thin film, and PbTiO₃ The thin film and the PZT thin film formed the laminating thin film by which the laminating was carried out in this order in the following procedures.

[0071] First, Si single crystal wafer (disc-like [with a diameter / of 2 inches / and a thickness of 250 micrometers]) which cut and carried out mirror polishing so that a front face might turn into a field (100) was prepared. Etching washing of this wafer front face was carried out with the ammonium fluoride water solution 40%.

[0072] Next, the above-mentioned single crystal substrate 2 is fixed to the substrate holder 3 equipped with the rotation and the heating device which were installed in vacuum tub 1a using the vacuum evaporatio equipment 1 shown in drawing 1. After exhausting a vacuum tub with an oil diffusion pump to 10⁻⁶ Torr, in order to protect a substrate washing side using Si oxide, it is 20rpm about a substrate. It heated at 600 degrees C, having made it rotate and introducing oxygen near a substrate at 25 cc a rate for /from a nozzle 8. The substrate front face was oxidized thermally by this, and Si oxide film with a thickness of about 1nm was formed in the substrate front face.

[0073] Subsequently, 900 degrees C was made to heat and rotate a substrate. A rotational frequency is 20rpm. It carried out. While introducing oxygen gas at 25 cc a rate for /from the nozzle at this time, Metal Zr was evaporated from the evaporation source, said substrate front

face was supplied, and the reduction and thin film formation of Si oxide which were formed at the last process were performed. In addition, the amount of supply of Metal Zr was converted into the thickness of ZrO₂, and was set to 10nm. It was checked that the peak (002) of ZrO₂ is clearly observed in an X diffraction, and this thin film is ZrO₂ thin film of the high crystallinity in single (001) orientation. Moreover, this ZrO₂ As a thin film was shown in drawing 2, the perfect streak pattern was shown in RHEED and it was checked that a front face is a flat and high crystalline epitaxial film in a molecular level.

[0074] Next, this ZrO₂ It is Y₂O₃ by using as a substrate the single crystal substrate in which the thin film was formed, and supplying Metal Y to a substrate front face the condition for substrate temperature [of 900 degrees C], substrate rotational frequency 20rpm, and amount/of 15 cc of oxygen gas installation. The thin film was formed. The amount of supply of Metal Y is Y₂O₃. It converted and could be 40nm. This Y₂O₃ The RHEED image of a thin film had the shape of a sharp spot, as shown in drawing 3. This to this Y₂O₃ A thin film is an epitaxial film with good crystallinity, and it turns out that irregularity exists in a front face. This Y₂O₃ When the cross section of a thin film was observed with the transmission electron microscope, the facet side with a height of 10nm existed and the ratio of a facet side was 95% or more.

[0075] Next, Pt thin film with a thickness of 100nm was formed as a metal thin film on the Y₂O₃ thin film. Substrate temperature is 700 degrees C and a substrate rotational frequency is 20rpm. It carried out. The RHEED image of this Pt thin film had the shape of a sharp streak, as shown in drawing 4. From this, crystallinity is a good epitaxial film and this Pt thin film is understood that a front face is flat at a molecular level.

[0076] Moreover, when the ten-point average of roughness height Rz (criteria die length of 1000nm) by JIS B 0610 was measured about Pt thin film front face, it is 1.1-1.8nm and the direct check of excelling in surface smoothness was able to be carried out.

[0077] Next, it is PbTiO₃ with a thickness of 30nm on Pt thin film. The film was formed. A substrate is heated at 600 degrees C and, specifically, it is 20rpm. It was made to rotate. And it is PbTiO₃ by introducing radical oxygen gas at ten cc a rate for /from the source of ECR oxygen, and supplying PbO and TiO_x ($x=1.67$) from each evaporation source on a substrate. The film was formed. The amount of supply from an evaporation source is PbO:TiO₂. It carried out controlling so that a mole ratio is set to 2:1. Formed PbTiO₃ As the film was shown in drawing 5, the sharp streak was shown, the front face was flat and crystallinity had become the good epitaxially grown film. Formed PbTiO₃ Membranous specific resistance is 2×10^{10} . It was Ωcm .

[0078] Here, on the structure of an electron device, Pt thin film may be etched partially and may be processed into a desired dimension. In this case, on Pt thin film, it is PbTiO₃. On the location where it grows epitaxially by cube on cube, and Pt thin film does not exist, it is PbTiO₃. 45-degree side internal version may be carried out, and it may grow epitaxially. In this case, PZT is PbTiO₃. It grows up epitaxial to a thin film. That is, on Pt thin film, PZT grows epitaxially by cube on cube, on the location where Pt thin film does not exist, 45-degree side internal version also of the PZT is carried out, and it grows epitaxially.

[0079] Next, PbTiO₃ The PZT film with a thickness of 470nm was formed on the thin film. It is 20rpm about 600 degrees C and substrate rotation in substrate temperature. It carried out and radical oxygen gas was introduced at ten cc a rate for /from the source of ECR oxygen. The PZT film was formed by supplying PbO, TiO_x ($x=1.67$), and Zr from each evaporation source on a substrate. The amount of supply from an evaporation source is PbO:ZrO₂ : TiO₂ It carried out controlling so that a mole ratio is set to 2:0.25:0.75.

[0080] When the presentation (atomic ratio) of this PZT film was investigated from X-ray fluorescent spectroscopy, it was $\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})=1.00$ $\text{Zr}/\text{Ti}=0.330$.

[0081] The RHEED image of the formed PZT film showed the pattern of the shape of a sharp streak, as shown in drawing 6 R> 6. Moreover, as a result of measuring the X diffraction of the laminating thin film of PZT/PbTiO₃/Pt/Y₂O₃/ZrO₂/Si (100) structure created by the above-mentioned approach, as for this laminating thin film, it was checked by observing only an equivalent peak that they are as shown in drawing 7, or it is each class (001) (100), the

epitaxially grown film of high crystallinity.

[0082] Next, the FBAR component of the structure shown in drawing 8 was produced using this laminating thin film.

[0083] the substrate electrode 24 which consists of conductive thin films which the FBAR component to illustrate has Si (100) single crystal substrate (only henceforth Si substrate) 22 with which the beer hall 21 was formed, and consist of an oxide thin film etc. on the Si substrate 22, such as a buffer layer 23 and Pt, and PbTiO₃ etc. -- the up electrode 27 which consists of electric conduction thin films, such as the ferroelectric thin films 26, such as the perovskite mold oxide thin film 25 and PZT, and Au, is formed in this order. A beer hall 21 is formed by carrying out anisotropic etching of the Si from a drawing Nakashita side side, and the thin film by which the laminating was carried out on it in this beer hall 21 constitutes diaphragm. The inferior surface of tongue of the Si substrate 22 is pasted up on the base of a package 31 by the die bond agent 30, and the closure of the upper part of a package 31 is carried out with the lid 33.

[0084] first, the Si (100) substrate 22 top -- ZrO₂ and Y₂O₃ the Pt layer 24 after forming a buffer layer 23 and the substrate electrode 24 of Pt in this order -- etching -- partial -- removing -- pattern NINGU -- carrying out -- a it top -- PbTiO₃ the perovskite mold oxide thin film 25 -- the PZT film 26 was continuously formed by vacuum evaporation. Here, Pt electrode surface product is 20micrometerx20micrometer. At this time, it is PbTiO₃. It reaches and some PZT film is Y₂O₃. Although formed upwards, it is Pt top and Y₂O₃. A top is PbTiO₃. And it was checked by RHEED that the PZT film is growing epitaxially. The presentation of a PZT thin film was set to 0.25:0.75 by the Zr:Ti atomic ratio, and thickness could be 500nm. Then, pattern NINGU processing of the up electrode 27 which consists of aluminum was carried out so that formation and an electrode surface product might serve as a 20 micrometerx20-micrometer angle, and the beer hall 21 was formed by etching the Si substrate 22. After dicing equipment's dividing into a chip and carrying in a package 31 finally using the die bond agent 30, it wired with the wire 32, it closed with the lid 33, and the component was completed.

[0085] This FBAR component was measured. First, it measured in the condition of not impressing direct current voltage to the PZT film. Resonance frequency and antiresonant frequency were 2.2GHz and 2.56GHz, respectively. The impedance difference in resonance and antiresonant frequency was 31dB. Moreover, when asked for the electromechanical coupling coefficient, $k^2 = 39\%$ and the extremely excellent property were acquired. Even if these properties changed the direct current voltage impressed to the PZT film, they hardly changed.

[0086] It is PbTiO₃ because of a comparison. The FBAR component using the laminating thin film of PZT/Pt/Y₂O₃ / ZrO₂ / Si (100) structure which does not have the layer was produced. Production of a laminating thin film and the creation approach of a component are above PbTiO₃. It is the same as a thing with a layer.

[0087] Even if resonance and antiresonance are hardly seen but it impresses the electrical potential difference which is direct-current 9V in not impressing direct current voltage to the PZT film when this FBAR component is measured, an impedance difference and an electromechanical coupling coefficient are [20dB, 33%, and] PbTiO₃ at the maximum, respectively. Inferior compared with the case where it has.

[0088] This showed that the laminating thin film of this invention and the electron device using it had the extremely excellent property.

[0089]

[Effect of the Invention] this invention -- Si (100) substrate top -- first -- PbTiO₃ etc. -- the ferroelectric film which has the property which was excellent on Si (100) substrate, and its manufacture approach can be acquired by carrying out epitaxial growth of the perovskite mold oxide thin film, and carrying out epitaxial growth of the ferroelectric film, such as PZT, on it.

[0090] moreover, the case where etching etc. processed or removed the buffer layer and a pattern is formed -- as a perovskite mold oxide thin film -- PbTiO₃ etc., by using the ingredient which is easy to form the crystal of perovskite type structure compared with PZT, the crystallinity of the ferroelectric thin film in the part from which the buffer layer was removed can be raised, or formation of a pyrochlore phase can also be suppressed.

[0091] The laminating thin film of this invention is processed with various electron devices, for

example, a semi-conductor process. Thin film ferroelectric components constituted as the gate of a capacitor and FET, such as a semiconductor memory and an infrared sensor, The record medium which is made to carry out polarization reversal of the ferroelectric with an AFM (atomic force microscope) probe etc., and records information, Or it is applicable to the thin film piezo electric crystal component which is used for a mobile transmitter etc. and which is used for thin film vibrator, such as FBAR, a thin film VCO, a membrane filter, a fluid injector, etc.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the explanatory view showing an example of the vacuum evaporatio equipment used for formation of the laminating thin film of this invention.

[Drawing 2] ZrO₂ which is the drawing substitution photograph in which the crystal structure is shown, and was formed on Si single crystal substrate It is the RHEED image of a thin film.

[Drawing 3] ZrO₂ which is the drawing substitution photograph in which the crystal structure is shown, and shows a RHEED image to drawing 2 Y₂O₃ formed on the thin film It is the RHEED image of a thin film.

[Drawing 4] It is the drawing substitution photograph in which the crystal structure is shown, and is the RHEED image of Pt thin film formed on the Y₂O₃ thin film which shows a RHEED image to drawing 3 .

[Drawing 5] PbTiO₃ formed on Pt thin film which is the drawing substitution photograph in which the crystal structure is shown, and shows a RHEED image to drawing 4 It is the RHEED image of a thin film.

[Drawing 6] PbTiO₃ which is the drawing substitution photograph in which the crystal structure is shown, and shows a RHEED image to drawing 5 It is the RHEED image of the PZT thin film formed on the thin film.

[Drawing 7] It is the X diffraction chart of the laminating thin film formed with PZT/PbTiO₃/Pt/Y₂O₃/ZrO₂/Si (100) structure.

[Drawing 8] It is structural drawing of the FBAR component produced using the laminating thin film of this invention.

[Description of Notations]

1 Vacuum Evaporatio Equipment

1a Vacuum tub

2 Substrate

3 Holder

4 Revolving Shaft

5 Motor

6 Heater

7 Oxidizing Gas Feeder

8 Oxidizing Gas Feed Hopper

9 1st Evaporator

10 2nd Evaporator

11 3rd Evaporator

21 Beer Hall

22 Si

23 ZrO₂ Thin Film

23 Y₂O₃ Thin Film

24 Pt Thin Film

25 PbTiO₃ Thin Film

26 PZT Thin Film

27 Aluminum Electrode
30 Die Bond Agent
31 Package
32 Wire
33 Lid

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-313429

(P2001-313429A)

(43) 公開日 平成13年11月9日 (2001.11.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 L 41/24		C 3 0 B 29/32	D 4 G 0 7 7
C 3 0 B 29/32		H 0 1 L 21/316	M 5 F 0 5 8
H 0 1 L 21/316		21/363	5 F 1 0 3
21/363		41/22	A
41/08		41/08	D
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-128230(P2000-128230)

(22) 出願日 平成12年4月27日 (2000.4.27)

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 野口 隆男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 矢野 義彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層薄膜その製造方法および電子デバイス

(57) 【要約】

【課題】 Si 基板上で、より一層特性に優れた強誘電体薄膜を含む積層薄膜、その製造方法、およびその積層薄膜を有する電子デバイスを提供する。

【解決手段】 Si 基板上にエピタキシャル成長した積層薄膜で、酸化物薄膜を含むバッファ層を有し、前記バッファ層上に (100) または (001) 配向のペロブスカイト型酸化物薄膜を有し、前記ペロブスカイト型酸化物薄膜上にエピタキシャル成長した強誘電体薄膜を有する構成の積層薄膜およびその製造方法、電子デバイスとした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Si 基板上にエピタキシャル成長した積層薄膜で、酸化物薄膜を含むバッファ層を有し、前記バッファ層上に(100)または(001)配向のペロブスカイト型酸化物薄膜を有し、前記ペロブスカイト型酸化物薄膜上にエピタキシャル成長した強誘電体薄膜を有する積層薄膜。

【請求項2】 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜が絶縁性を有する請求項1の積層薄膜。

【請求項3】 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜とバッファ層の酸化物薄膜との間に導電性薄膜を有する請求項1または2の積層薄膜。

【請求項4】 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜がPbTiO₃ からの請求項1～3のいずれかの積層薄膜。

【請求項5】 前記強誘電体薄膜がPZTからの請求項1～4のいずれかの積層薄膜。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかの積層薄膜を有する電子デバイス。

【請求項7】 Si (100) 基板上に酸化物薄膜を含むバッファ層を形成し、次いで(100)または(001)配向のペロブスカイト型酸化物薄膜をエピタキシャル成長させ、その上に強誘電体膜をエピタキシャル成長させる積層薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、強誘電体薄膜を含む積層薄膜、その製造方法と、この積層薄膜を備えた電子デバイスに関する。前記積層薄膜は、半導体記憶装置、赤外線センサ等の薄膜強誘電体素子、あるいはAFM (原子間力顕微鏡) プローブ等により強誘電体を分極反転させて情報を記録する記録媒体、移動体通信機等に利用される薄膜振動子、薄膜VCO、薄膜フィルタ、液体噴射装置等に利用される薄膜圧電体素子、などに適用されるものである。

【0002】

【従来の技術】近年、半導体結晶基板であるSi 基板上に、強誘電体膜を形成し、集積化した電子デバイスが考案され、盛んに研究されている。例えば、不揮発性メモリー等の半導体記憶装置、薄膜バルク波共振子(Film Bulk Acoustic Resonator : FBAR)、薄膜VCO、薄膜フィルタ等が挙げられる。これらの電子デバイスにおいて、最適なデバイス特性およびその再現性を確保するためには、多結晶では粒界による物理量の攪乱のため、良好なデバイス特性を得ることが難しく、できるだけ完全な単結晶に近いエピタキシャル膜が望まれる。また、強誘電体の多くは分極軸が[001] 方向なので、優れた強誘電特性を得るためには、エピタキシャル成長した強誘電体膜は(001) 配向であることが好ましい。

【0003】強誘電体薄膜の代表的なものとして、Pb

TiO₃、PZT、BaTiO₃ 等のペロブスカイト型酸化物が挙げられる。これらのペロブスカイト型酸化物薄膜をSi 単結晶基板上に容易にエピタキシャル成長させるために、本発明者らは、特開平9-110592号等に開示されている方法を提案している。

【0004】これらの強誘電体薄膜のうち、PZTは、強誘電体として好ましい特性を示すだけでなく、優れた圧電特性をも備える材料でもあるため、Si 上へエピタキシャル成長させることによって、様々な電子デバイスへの応用が最も期待される材料の一つとなっている。

【0005】PZTをSi 基板上に形成する試みはこれまでいくつかなされているが、その多くは(101) や(111) 等の方位に配向した膜、あるいは多結晶膜であり、PZT膜をSi 基板上にエピタキシャル成長させることは極めて難しい。

【0006】そのような中で、本発明者らは、上述の特開平9-110592号公報、および特開平10-223476号公報、特開平11-26296号公報等において、Si (100) 基板上にPZT等の強誘電体薄膜を(001) 配向でエピタキシャル成長する方法を示している。

【0007】本発明者らは、これらのエピタキシャル成長したPZT等の強誘電体薄膜、およびその強誘電体薄膜を用いた電子デバイスに対して検討を重ねた結果、Si (100) 基板上にまずPbTiO₃ 等のペロブスカイト型酸化物薄膜をエピタキシャル成長させ、その上にPZT等の強誘電体膜をエピタキシャル成長させることにより、より一層特性に優れた強誘電体膜が得られることを見いだした。

【0008】これまでに、PZT等のペロブスカイト型強誘電体の下地にPbTiO₃ 等の層を下地として、その上にPZT等の強誘電体を形成した構造は知られている。

【0009】例えば、特開平6-57411号公報では、Si 等の基板上にTi 等の緩衝層を介してPt 等の導電性皮膜を形成し、その上に下地誘電体層をスパッタ法で形成した後、ペロブスカイト型酸化物誘電体層をスパッタ法で形成した構造が記載されており、これにより結晶性の優れたピンホールのない誘電体薄膜が得られることが記載されている。また、特開平6-290983号公報では、Zrを含まないペロブスカイト型誘電体膜と、Zrを含むペロブスカイト型誘電体薄膜との積層構造を有する誘電体薄膜が記載されており、500℃以下の基板温度で誘電体薄膜を作製できることが記されている。特開平7-99252号公報には、基板上にチタン酸鉛膜を形成し、その上にチタンジルコン酸鉛膜を形成する製造方法、および半導体装置が記載されており、ゾルーゲル法でPZT薄膜を形成する場合、パイロクロア相からペロブスカイト相への相転移温度を100℃低下させる効果があることが記されている。特開平6-8

9986号公報では、PZT等からなる主絶縁体層と、PbTiO₃等からなる副絶縁体層が接している構造が記載されており、MOCVD法を用いて多結晶の強誘電体膜を作製する際に、結晶性に優れ、リークの少ない強誘電体膜が形成できるとしている。

【0010】以上の例は、いずれも多結晶膜であり、一般に、多結晶の電極上に、強誘電体膜を形成させた場合、結晶性の良好な膜を得ることは困難である。このような場合、PbTiO₃等の下地層を形成してその上にPZT等の強誘電体膜を形成することで、PZTに比べPbTiO₃の方がペロブスカイト型の核を形成しやすいため、PZTの結晶化を促し結晶化温度や形成温度を下げたり、結晶性を向上することができるとされている。

【0011】一方、基板上のエピタキシャル膜について、PbTiO₃等の下地層が検討されている例には、次のようなものがある。特開平7-172984号公報では、実施例において、MgO上にPtを形成し、その上にPLT薄膜の初期層とPZT薄膜の主堆積層を形成している。このうち、PLT初期層はほぼ完全なエピタキシャル膜であると記されていることから、その上のPZT主堆積層はエピタキシャル膜またはそれに近い結晶性の膜であると考えられる。同公報では、PLT初期層を形成することにより、初期層のない場合より50℃低い温度で、PZTを形成することができるとしている。特開平7-193135号公報では、GaAs基板上で、基板上の第1層としてPbとTiを主成分とするペロブスカイト型強誘電体薄膜、第2層としてPb、TiおよびZrを主成分とするペロブスカイト型強誘電体薄膜を形成した構造が記載されている。同公報の実施例では、GaAs(100)基板上に第1層としてPLT、第2層としてPZTを形成しており、それにより、それまでは結晶性の良い薄膜を形成することが困難であったPZTまたはPLZTの、c軸に配向した薄膜が得られたとしている。

【0012】このように基板上のエピタキシャル膜について、PbTiO₃等の下地層が検討されている例はあるが、Si基板上にエピタキシャル成長した強誘電体膜で、検討された例はない。また、本出願人による特開平9-110592号公報、および特開平10-223476号公報、特開平11-26296号公報等に開示された方法でSi基板上にエピタキシャル成長させた場合、強誘電体膜は成長の最初からペロブスカイト構造の結晶を基板表面の結晶の原子配列に一致させて堆積していくため、PbTiO₃等の下地層を形成せずとも、ほぼ完全な結晶性のエピタキシャル膜が得られる。Si基板上のエピタキシャル膜において、PbTiO₃等のペロブスカイト型酸化物の下地層を用いて形成した強誘電体薄膜が、下地層を用いない場合に比べて優れた特性を有することは、本発明によって初めて見いだされたもの

である。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、Si基板上で、より一層特性に優れた強誘電体薄膜を含む積層薄膜、その製造方法、およびその積層薄膜を有する電子デバイスを提供することである。

【0014】また、半導体であるSi単結晶基板上に形成した本発明による優れた特性の強誘電体薄膜を含む積層薄膜を用い、移動体通信機等に利用される薄膜振動子、薄膜VCO、薄膜フィルタ、液体噴射装置等に利用される薄膜圧電体素子、半導体記憶装置、赤外線センサ等の薄膜強誘電体素子、あるいはAFM(原子間力顕微鏡)プローブ等により強誘電体を分極反転させて情報を記録する記録媒体などを提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(7)の本発明により達成される。

(1) Si基板上にエピタキシャル成長した積層薄膜で、酸化物薄膜を含むバッファ層を有し、前記バッファ層上に(100)または(001)配向のペロブスカイト型酸化物薄膜を有し、前記ペロブスカイト型酸化物薄膜上にエピタキシャル成長した強誘電体薄膜を有する積層薄膜。

(2) 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜が絶縁性を有する上記(1)の積層薄膜。

(3) 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜とバッファ層の酸化物薄膜との間に導電性薄膜を有する上記(1)または(2)の積層薄膜。

(4) 前記ペロブスカイト型酸化物薄膜がPbTiO₃からなる上記(1)～(3)のいずれかの積層薄膜。

(5) 前記強誘電体薄膜がPZTからなる上記(1)～(4)のいずれかの積層薄膜。

(6) 上記(1)～(5)のいずれかの積層薄膜を有する電子デバイス。

(7) Si(100)基板上に酸化物薄膜を含むバッファ層を形成し、次いで(100)または(001)配向のペロブスカイト型酸化物薄膜をエピタキシャル成長させ、その上に強誘電体膜をエピタキシャル成長させる積層薄膜の製造方法。

【0016】

【作用】本発明者らは、Si基板上にエピタキシャル成長した強誘電体薄膜を有する積層薄膜において、強誘電体薄膜、およびその強誘電体薄膜を用いた電子デバイスに対して検討を重ねた結果、Si(100)基板上にまずPbTiO₃等のペロブスカイト型酸化物薄膜をエピタキシャル成長させ、その上にPZT等の強誘電体膜をエピタキシャル成長させることにより、より一層特性に優れた強誘電体膜が得られることを見いだした。

【0017】そして、半導体であるSi単結晶基板上に形成した本発明による優れた特性の強誘電体薄膜を含む

積層薄膜を用いれば、移動体通信機等に利用される薄膜振動子、薄膜VCO、薄膜フィルタ、液体噴射装置等に利用される薄膜圧電体素子、半導体記憶装置、赤外線センサ等の薄膜強誘電体素子、あるいはAFM（原子間力顕微鏡）プローブ等により強誘電体を分極反転させて情報を記録する記録媒体などの各種分野に適用する際に極めて有用である。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の積層薄膜は、Si基板上に、バッファ層を介してエピタキシャル成長した（100）または（001）配向のペロブスカイト型酸化物薄膜が形成されており、前記ペロブスカイト型酸化物薄膜上にエピタキシャル成長した強誘電体薄膜が形成されている。

【0019】なお、本明細書において薄膜が例えば（001）配向であるとは、膜面とほぼ平行に（001）面が存在していることを意味する。

【0020】本明細書における単一配向膜とは、基板表面と平行に目的とする結晶面が揃っている結晶化膜のことを意味する。具体的には、X線回折（XRD）による測定を行ったとき、目的とする面以外のものの反射ピーク強度が目的とする面の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下である膜である。例えば、（00L）単一配向膜、すなわちc面単一配向膜は、膜の $2\theta - \theta$ X線回折で（00L）面以外の反射強度が、（00L）面反射の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下のものである。なお、本明細書において（00L）は、（001）系列の面、すなわち（001）や（002）などの等価な面を総称する表示である。

【0021】また、本明細書においてエピタキシャル膜とは、第一に、上述した単一配向膜である必要がある。本明細書におけるエピタキシャル膜の第二の条件は、膜面内をx-y面とし、膜厚方向をz軸としたとき、結晶がx軸方向、y軸方向およびz軸方向に共に揃って配向していることである。このような配向は、RHEED評価でスポット状またはストリーク状のシャープなパターンを示すことで確認できる。例えば、表面に凹凸が存在するバッファ層において結晶配向に乱れがある場合、RHEED像はシャープなスポット状とはならず、リング状に伸びる傾向を示す。上記した二つの条件を満足すれば、エピタキシャル膜といえる。

【0022】また、本明細書において、エピタキシャル成長した膜とは、エピタキシャル膜を含むが、その他に成長時にエピタキシャル膜であって、室温でドメイン構造膜である薄膜も含む。PZT薄膜等の正方晶ペロブスカイト型酸化物薄膜の場合、成長温度で立方晶の（100）エピタキシャル膜として成長し、成長後、冷却する間に正方晶に相転移して、（100）配向と（001）配向とが混在する90度ドメイン構造膜も含まれる。

【0023】以下、本発明の実施の形態について詳細に

説明する。

【バッファ層】本発明で用いられるバッファ層は酸化物の単層あるいは複数の酸化物を積層したもの、またはそれらの酸化物上に導電性薄膜を積層したものである。バッファ層は、ペロブスカイト型酸化物と基板との間に設けられ、ペロブスカイト型酸化物をSi基板上に高品質にエピタキシャル成長させる役割を持つ。バッファ層は、また、絶縁体としての機能、およびFBAR素子等のピアホールエッチング加工時のエッチングストップ層としても機能する。導電性薄膜を積層したバッファ層は、電極としても機能する。導電性薄膜上に、強誘電体薄膜を形成すれば、特性の良好な薄膜バルク共振器等の各種電子デバイスが実現する。

【0024】結晶性の良好な強誘電体薄膜を得るためには、バッファ層を単結晶に近いエピタキシャル膜として形成することが必要となる。このような要求に対し、本出願人らの特開平9-110592号公報に示される方法、すなわち、Si単結晶基板上に（001）配向のZrO₂薄膜、安定化ジルコニア薄膜、希土類元素酸化物薄膜等を含む層を設け、この上にBaTiO₃等からなる（001）配向のペロブスカイト層を形成し、このペロブスカイト層上にPt等からなる導電性薄膜を形成する方法を用いることが好ましい。ペロブスカイト層を設けるのは、ZrO₂（001）薄膜上にPt薄膜を直接形成すると、Ptは（111）配向または多結晶となり、Pt（100）単一配向膜を形成することができないからである。これは、ZrO₂（001）面とPt（100）面の格子不整合が大きいため、Ptはエピタキシャル成長するよりも、すなわち（100）面を成長面として成長するよりも、エネルギー的に安定な（111）面を成長面として成長するからである。

【0025】バッファ層には、特開平11-312801号公報に記載された積層薄膜を用いてもよい。同公報に記載された積層薄膜は、ファセットを有するバッファ層上に導電性薄膜を形成しているため、BaTiO₃薄膜等の多元組成のペロブスカイト型薄膜を形成する必要がない。そのため、より容易に良好な結晶性のエピタキシャル導電性薄膜を作製することができる。同公報に記載されたバッファ層は、導電性薄膜との界面が{111}ファセット面を含むことが特徴である。このバッファ層は、立方晶（100）配向、正方晶（001）配向または単斜晶（001）配向のエピタキシャル膜なので、そのファセット面は、{111}ファセット面である。導電性薄膜は、バッファ層の{111}ファセット面上に{111}配向膜としてエピタキシャル成長する。導電性薄膜の成長に伴って、ファセット面により構成される凹部は埋められ、最終的に、導電性薄膜の表面は平坦となり、かつ、この表面は基板表面に平行となる。この表面は、立方晶（100）面となるが、結晶格子の歪み等により正方晶（001）面となることもあ

る。

【0026】バッファ層のファセット面が存在する表面に設けられる導電性薄膜は、前述したように、ファセット面により構成される凹部を埋めながら成長し、最終的に導電性薄膜表面は平坦となり、かつ、基板表面に平行となる。

【0027】導電性薄膜は、通常、膜面と平行に(100)面が配向した立方晶エピタキシャル膜となっているが、応力によって結晶が変形して、例えば正方晶(001)配向のエピタキシャル膜となることもある。

【0028】導電性薄膜は、Pt、Ir、Pd、Rh、およびAuの少なくとも1種を主成分とすることが好ましく、これらの金属の単体またはこれらの金属を含む合金から構成されることが好ましい。また、導電性薄膜は、組成の異なる2種以上の薄膜から構成された積層薄膜であってもよい。導電性薄膜は、金属薄膜と導電性酸化物薄膜との積層薄膜であっても良い。積層薄膜の場合、各導電性薄膜の層間に絶縁性の薄膜が形成されていても良い。

【0029】導電性薄膜は、その上に形成される強誘電体薄膜などの機能性薄膜に効果的に電界などを印加することができる。

【0030】導電性薄膜の厚さは、好ましくは10～500nm、より好ましくは50～200nmである。薄すぎると、結晶性、表面性が損なわれる。厚すぎると、FBAR等の圧電体素子に用いた場合に共振特性が損なわれる。バッファ層表面がファセット面により構成されるバッファ層を用いた場合には、バッファ層の凹凸を埋めるために厚さを30nm以上とすることが好ましく、100nm以上の厚さとするれば、十分な表面平坦性が得られる。また、電極として十分に機能させるためには、厚さを50～500nmとすることが好ましい。

【0031】導電性薄膜の比抵抗は、好ましくは $10^{-7} \sim 10^3 \Omega \text{cm}$ 、より好ましくは $10^{-7} \sim 10^{-2} \Omega \text{cm}$ である。なお、バッファ層とSi基板との間に、バッファ層の形成過程において SiO_2 層が生じる場合があるが、この SiO_2 層はバッファ層がエピタキシャル成長し始めた後にSi表面が酸化されることにより形成されるものと見られ、バッファ層のエピタキシャル成長を阻害するものではない。したがって、この SiO_2 層は存在していても良い。

【0032】〔ペロブスカイト型酸化物薄膜〕ペロブスカイト型酸化物薄膜は、バッファ層上に接して形成されている。

【0033】ペロブスカイト型酸化物薄膜は、その上に形成される強誘電体膜の結晶性を良好なものとするために、バッファ層に対してエピタキシャル成長していることが必要となる。ペロブスカイト型酸化物薄膜が立方晶の場合には(100)単一配向したエピタキシャル膜であることが好ましい。正方晶である場合には(001)

単一配向膜であることが好ましいが、Si基板からの応力によって(100)配向と(001)配向の90度ドメイン構造となっても良い。

【0034】ペロブスカイト型酸化物薄膜は、絶縁性を有することが好ましい。ペロブスカイト型酸化物薄膜の比抵抗は、好ましくは $10^3 \Omega \text{cm}$ 以上、より好ましくは $10^6 \sim 10^{12} \Omega \text{cm}$ 程度である。

【0035】ペロブスカイト型酸化物薄膜の材料としては、 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、希土類元素含有チタン酸鉛が好ましく、 PbTiO_3 がさらに好ましい。 PbTiO_3 とすれば、その上にPZT等のPb系強誘電体薄膜が形成しやすくなる。

【0036】ペロブスカイト型酸化物薄膜の厚さは、その上に形成される強誘電体薄膜の機能の低下を引き起こさない程度に薄くするほうが好ましいが、薄すぎるとこの層を設ける効果が無くなる。具体的には、5～100nmが好ましく、10～50nmがさらに好ましい。

【0037】〔強誘電体薄膜〕強誘電体薄膜は、ペロブスカイト型酸化物薄膜上に設けられる。強誘電性、圧電性など、要求される機能に応じて適宜選択すればよいが、例えば以下の材料が好適である。

【0038】(A) ペロブスカイト型材料：希土類元素含有チタン酸鉛、PZT(ジルコンチタン酸鉛)、PLZT(ジルコンチタン酸ランタン鉛)等のPb系ペロブスカイト化合物；Bi系ペロブスカイト化合物など。以上のような単純、複合、層状の各種ペロブスカイト化合物。

【0039】なお、本明細書では、 PbTiO_3 などのように ABO_x におけるOの比率xをすべて3として表示してあるが、xは3に限定されるものではない。ペロブスカイト材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したペロブスカイト構造を組むものがあるので、 ABO_x において、xの値は、通常、2.7～3.3程度である。また、 A/B は1に限定されるものではない。 A/B を変えることにより、強誘電特性や圧電特性などの電気的特性、および表面平坦性や結晶性を変化させることができる。従って、 A/B は必要とされる強誘電体薄膜の特性に応じて変化させてもよい。通常、 A/B は0.8～1.3程度である。なお、 A/B は、蛍光X線分析法から求めることができる。

【0040】なお、上記PZTは、 $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ 系の固溶体である。また、上記PLZTは、PZTにLaがドーピングされた化合物であり、 ABO_3 の表記に従えば、例えば($\text{Pb}:0.89 \sim 0.91$ 、 $\text{La}:0.11 \sim 0.09$)($\text{Zr}:0.65$ 、 $\text{Ti}:0.35$) O_3 のように表される。

【0041】ペロブスカイト型強誘電体の中では、PZTが、強誘電特性の他に圧電特性にも優れるため、好ましい。PZT薄膜の組成は、 $\text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Zr})$ 原子比として、0.60から0.90の範囲が好ましく、

0.70から0.85の範囲がさらに好ましい。0.60よりTiの割合の少ない組成域では強誘電特性、あるいは共振特性が悪化する。一方、Tiの割合が多すぎると、絶縁性が悪化する。

【0042】希土類元素含有チタン酸鉛としては、原子比率が

$$(Pb+R)/Ti=0.8\sim 1.3、$$

$$Pb/(Pb+R)=0.5\sim 0.99$$

の範囲、特に、

$$(Pb+R)/Ti=0.9\sim 1.2、$$

$$Pb/(Pb+R)=0.7\sim 0.97$$

の範囲にある組成のものを用いることが好ましい。この組成の希土類元素含有チタン酸鉛は、特開平10-17394号公報に開示されている。

【0043】(B)タングステンブロンズ型材料：SBN(ニオブ酸ストロンチウムバリウム)、PBN(ニオブ酸鉛バリウム)等のタングステンブロンズ型酸化物など。

【0044】タングステンブロンズ型材料としては、強誘電体材料集のLandoit-Borenstein.Vol.16記載のタングステンブロンズ型材料が好ましい。具体的には、(Ba, Sr)Nb₂O₆、(Ba, Pb)Nb₂O₆、PbNb₂O₆、PbTa₂O₆、BaTa₂O₆、PbNb₄O₁₁、PbNb₂O₆、SrNb₂O₆、BaNb₂O₆等やこれらの固溶体が好ましく、特に、SBN[(Ba, Sr)Nb₂O₆]やPBN[(Ba, Pb)Nb₂O₆]が好ましい。

【0045】強誘電体薄膜は、下地のペロブスカイト型酸化物薄膜上にエピタキシャル成長していることが必要である。強誘電体薄膜が正方形である場合には(001)単一配向膜であることが好ましいが、Si基板からの応力によって(100)配向結晶と(001)配向結晶からなる90度ドメイン構造となっても良い。

【0046】〔製造方法〕バッファ層、ペロブスカイト型酸化物薄膜、および強誘電体薄膜の形成方法は特に限定されず、Si単結晶基板上にこれらをエピタキシャル膜として形成可能な方法から適宜選択すればよいが、好ましくは蒸着法、特に、前記特開平9-110592号公報や、本出願人による特開平10-287494号公報等に開示されている蒸着法を用いることが好ましい。

【0047】以下、製造方法の具体例として、安定化ジルコニア薄膜、およびPt薄膜の積層構造からなるバッファ層、PbTiO₃からなるペロブスカイト型酸化物薄膜、PZTからなる強誘電体薄膜を用いた積層薄膜の形成について説明する。

【0048】この製造方法を実施するにあたっては、例えば図1に示すような構成の蒸着装置1を用いることが望ましい。

【0049】この蒸着装置1は、真空ポンプPが設けられた真空槽1aを有し、この真空槽1a内には、下部に基板2を保持するホルダ3が配置されている。このホル

ダ3は、回転軸4を介してモータ等の回転手段5に接続されており、この回転手段5によって回転され、基板2をその面内で回転させることができるようになってい。上記ホルダ3は、基板2を加熱するヒータ等の加熱手段6を内蔵している。

【0050】蒸着装置1は、酸化性ガス供給装置7を備えており、この酸化性ガス供給装置7の酸化性ガス供給口8は、上記ホルダ3の直ぐ下方に配置されている。これによって、酸化性ガスは、基板2近傍でその分圧が高くされるようになってい。ホルダ3のさらに下方には、Zr等を供給する第1蒸発部9、TiO_x(x=1.67)等を供給する第2蒸発部10、およびPbO等を供給する第3蒸発部11が配置されている。これら各蒸発部には、それぞれの蒸発源の他に、蒸発のためのエネルギーを供給するエネルギー供給装置(電子線発生装置、抵抗加熱装置等)が配置されている。

【0051】まず、上記ホルダに基板をセットする。この製造方法では、均質な薄膜を大面積基板、例えば10cm²以上の面積を持つ基板上に形成することができる。これにより、本発明の積層薄膜を有する電子デバイスを、従来に比べて極めて安価なものとすることができる。なお、基板の面積の上限は特にないが、現状では400cm²程度である。また、ウエハ全面ではなく、部分的にマスク等で選択して積層薄膜を形成することも可能である。

【0052】バッファ層の形成前に、Si基板に表面処理を施すことが好ましい。基板の表面処理は、例えば前記特開平9-110592号公報や、特開平10-287494号公報などに記載された処理方法を利用することが好ましい。

【0053】このような表面処理後、基板表面のSi結晶はSi酸化物層により被覆されて保護された状態となっている。そして、このSi酸化物層は、バッファ層形成の際に基板表面に供給されるZr等の金属によって還元され、除去される。

【0054】次に、バッファ層を形成する。安定化ジルコニアとPtとの積層構造からなるバッファ層の形成には、特開平11-312801号公報に記載された製造方法を用いるのが好ましい。その他の構造のバッファ層を形成する場合にも、前記特開平11-312801号公報、特開平9-110592号公報等に記載される方法を用いることが好ましい。

【0055】ペロブスカイト型酸化物薄膜の形成は、前記特開平9-110592号公報等に記載された方法を用いて行うことが好ましい。PbTiO₃の形成の際には、基板温度は500~750℃とすることが好ましく、550~650℃とすることがさらに好ましい。基板温度が低すぎると結晶性の高い膜が得られにくく、基板温度が高すぎると再蒸発による組成ずれを生じたり膜の表面の凹凸が大きくなりやすい。なお、蒸着時に真空

槽内に微量の酸素ラジカルを導入することにより原料の再蒸発を低減することができる。具体的には、例えば $PbTiO_3$ 薄膜において、 Pb または PbO の再蒸発を抑制する効果がある。

【0056】ペロブスカイト型酸化物薄膜に用いる材料の a 軸の格子定数が、その上に作製する強誘電体薄膜に用いる材料の a 軸の格子定数より小さい場合には、ミスフィットによる弾性歪みを利用して強誘電体膜を c 軸方向に伸長させることができ、ペロブスカイト型酸化物薄膜と強誘電体薄膜の界面から数十ナノメートルの厚さまで(001)配向した強誘電体膜を得ることができる。

【0057】次に強誘電体薄膜を形成する。 Si 基板上にエピタキシャル成長した $PbTiO_3$ 上に、さらに PZT 等の強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させる方法は知られておらず、本発明により新たに見いだされた。以下、強誘電体薄膜として PZT を形成する場合について詳細に説明する。

【0058】ペロブスカイト型酸化物薄膜上への PZT 薄膜の形成は、酸化性ガスを導入しながら、 PbO 、 TiO_x ($x=1.67$)、 Zr をそれぞれの蒸発源から供給して行うのが好ましい。酸化性ガスには、酸素、オゾン、原子状酸素、 NO_2 、ラジカル酸素等を用いることができるが、酸化性ガスの一部もしくは大部分をラジカル化した酸素を用いることが好ましい。これにより、 PZT 薄膜の形成時において、 Pb または PbO の再蒸発を抑えることができる。鉛の蒸発源として PbO を用いる理由は、 PbO が Pb に比べて高温の基板上で再蒸発しにくく、付着率が高いためである。また、チタンの蒸発源として TiO_x を用いる理由も、同様に付着率が高いからである。 TiO_x のかわりに Ti を用いると、 PbO が Ti に酸素を奪われ Pb となり再蒸発してしまうので、好ましくない。なお、 TiO_x における x は、好ましくは $1 \leq x < 1.9$ 、より好ましくは $1 \leq x < 1.8$ 、さらに好ましくは $1.5 \leq x \leq 1.75$ 、特に好ましくは $1.66 \leq x \leq 1.75$ である。このような TiO_x は、熱エネルギーを加えると真空槽内で溶融し、安定した蒸発速度が得られる。

【0059】 PZT 形成時の基板温度は $500 \sim 650^\circ C$ とするのが好ましい。成膜速度は、好ましくは $0.050 \sim 1.000 \text{ nm/s}$ 、より好ましくは $0.100 \sim 0.500 \text{ nm/s}$ である。成膜速度が遅すぎると成膜速度を一定に保つのが難しく、膜が不均質になりやすい。一方、成膜速度が速すぎると、膜の結晶性が悪化する。

【0060】 TiO_x および Zr は、供給したほぼ全量が基板上に成長する PZT 結晶に取り込まれるので、目的とする組成比に対応した比率の蒸発速度で基板上に供給すればよい。しかし、 PbO は蒸気圧が高いので組成ずれを起こしやすく、制御が難しい。この形成方法では、この PbO の特性を逆に利用し、 PbO 蒸発源からの基板への供給量比を、形成される PZT 膜結晶にお

る比率に対し過剰とする。過剰供給の割合は、蒸発源から供給される Pb と $(Ti+Zr)$ との原子比 $Pb/(Ti+Zr)$ を $E[Pb/(Ti+Zr)]$ とし、そのとき形成される強誘電体薄膜中の Pb と $(Ti+Zr)$ との原子比 $Pb/(Ti+Zr)$ を $F[Pb/(Ti+Zr)]$ としたとき、これらの関係が、 $E[Pb/(Ti+Zr)]/F[Pb/(Ti+Zr)] = 1.5 \sim 3.5$ 、好ましくは $E[Pb/(Ti+Zr)]/F[Pb/(Ti+Zr)] = 1.7 \sim 2.5$ 、より好ましくは $E[Pb/(Ti+Zr)]/F[Pb/(Ti+Zr)] = 1.9 \sim 2.3$ となるものである。過剰な PbO あるいはペロブスカイト構造に組み込まれない PbO は基板表面で再蒸発し、基板上にはペロブスカイト構造の PZT 膜だけが成長することになる。 $E[Pb/(Ti+Zr)]/F[Pb/(Ti+Zr)]$ が小さすぎると、膜中に Pb を十分に供給することが困難となり、膜中の $Pb/(Ti+Zr)$ の比率が低くなりすぎて結晶性の高いペロブスカイト構造とならない。一方、 $E[Pb/(Ti+Zr)]/F[Pb/(Ti+Zr)]$ が大きすぎると、膜中の $Pb/(Ti+Zr)$ の比率が大きくなりすぎて、ペロブスカイト相の他に他の Pb リッチ相が出現し、ペロブスカイト単相構造が得られなくなる。

【0061】以上説明したように、 PbO および TiO_x を蒸発源として用いて付着率を高め、ラジカル酸素により強力に酸化し、かつ基板温度を所定範囲に設定することにより、 Pb の過不足のないほぼストイキオメトリの PZT 結晶が基板上に自己整合的に成長する。この方法は、ストイキオメトリの鉛系ペロブスカイト結晶薄膜を製造する画期的な方法であり、結晶性の極めて高い強誘電体薄膜が得られる方法である。

【0062】成膜面積が 10 cm^2 程度以上である場合、例えば直径2インチの基板の表面に成膜するときには、図1に示すように基板を回転させ、酸化性ガスを基板表面の全域に万遍なく供給することにより、成膜領域全域で酸化反応を促進させることができる。これにより、大面積でしかも均質な膜の形成が可能となる。このとき、基板の回転数は 10 rpm 以上であることが望ましい。回転数が低いと、基板面内で膜厚の分布が生じやすい。基板の回転数の上限は特にないが、通常は真空装置の機構上 120 rpm 程度となる。

【0063】以上、強誘電体薄膜の形成方法の詳細を説明したが、この方法は、従来の真空蒸着法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法などとの比較において特に明確なように、不純物の介在の余地のない、しかも制御しやすい操作条件下で実施しうするため、再現性よく完全性が高い目的物を大面積で得るのに好適である。

【0064】さらに、この方法において MBE 装置を用いても、全く同様にして目的とする薄膜を得ることができる。

【0065】以上では PZT 薄膜を形成する方法について説明したが、この方法は、他の Pb 系強誘電体材料からなる薄膜の形成にも適用でき、これらの場合でも同様

な効果が得られる。また、B i 系酸化物薄膜にも適用できる。B i 系酸化物薄膜においても、真空中でB i の蒸気圧が高いために、これまで組成制御が不十分であったが、この方法においてP b O 蒸発源をB i₂O₃ 蒸発源に替えることで同様に形成できることを確認している。B i 系の場合も、B i が過不足無く自己整合的に結晶に取り込まれ、ストイキオメトリの強誘電体薄膜結晶が得られる。

【0066】〔電子デバイス〕本発明の積層薄膜は、半導体プロセスにより加工して、キャパシタおよびF E T のゲートとして構成した半導体記憶装置、赤外線センサ等の薄膜強誘電体素子、A F M (原子間力顕微鏡) プローブ等により強誘電体を分極反転させて情報を記録する記録媒体、あるいは、移動体通信機等に利用される、F B A R 等の薄膜振動子、薄膜V C O、薄膜フィルタ、液体噴射装置等に利用される薄膜圧電体素子、などに適用することができる。これらのなかでも特にF B A R 等の薄膜振動子、薄膜V C O、薄膜フィルタが好ましい。

【0067】半導体プロセスによる加工は、積層薄膜の形成後、あるいは形成の途中の過程のいずれで行っても良い。例えば、導電性薄膜を含むバッファ層を形成した後、導電性薄膜をエッチング等により部分的に除去したバッファ層上に、ペロブスカイト型酸化物薄膜を形成しても良い。

【0068】バッファ層の一部を除去した後にペロブスカイト型酸化物薄膜を形成する場合、バッファ層が除去された部分は、S i 基板が露出していたり、あるいはバッファ層の一部が残っていてもその表面性が悪化していることがあるため、その上に形成するペロブスカイト型酸化物薄膜は、エピタキシャル成長しないことやパイロクロア相が形成されることがある。このような場合には、バッファ層を一切除去していない部分にはペロブスカイト型酸化物薄膜がエピタキシャル成長していることが必要である。

【0069】ペロブスカイト型酸化物薄膜としてP b T i O₃ 等の、P Z T に比べてペロブスカイト型構造の結晶を形成し易い材料を用いることにより、バッファ層が除去された部分での強誘電体薄膜の結晶性を高めたり、パイロクロア相の形成を抑えたりすることもできる。

【0070】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【実施例1】S i (100) 単結晶基板上に、Z r O₂ 薄膜、Y₂O₃ 薄膜、P t 薄膜、P b T i O₃ 薄膜、P Z T 薄膜がこの順で積層された積層薄膜を、以下の手順で形成した。

【0071】まず、表面が(100) 面となるように切断して鏡面研磨したS i 単結晶ウエハ(直径2インチ、厚さ250μmの円板状)を用意した。このウエハ表面を40%フッ化アンモニウム水溶液により、エッチング

洗浄した。

【0072】次に、図1に示す蒸着装置1を用い、真空槽1a内に設置された回転および加熱機構を備えた基板ホルダ3に上記単結晶基板2を固定し、真空槽を10⁻⁶ Torrまで油拡散ポンプにより排気した後、基板洗浄面をS i 酸化物を用いて保護するため、基板を20rpmで回転させ、酸素を基板付近にノズル8から25cc/分の割合で導入しつつ、600℃に加熱した。これにより基板表面が熱酸化され、基板表面に厚さ約1nmのS i 酸化物膜が形成された。

【0073】次いで、基板を900℃に加熱し、回転させた。回転数は20rpmとした。このとき、ノズルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入すると共に、金属Z r を蒸発源から蒸発させて前記基板表面に供給し、前工程で形成したS i 酸化物の還元と薄膜形成とを行った。なお、金属Z r の供給量は、Z r O₂ の膜厚に換算して10nmとした。この薄膜は、X線回折においてZ r O₂ の(002)ピークが明瞭に観察され、(001)単一配向で高結晶性のZ r O₂ 薄膜であることが確認された。また、このZ r O₂ 薄膜は、図2に示すように、R H E E Dにおいて完全なストリークパターンを示し、表面が分子レベルで平坦であって、かつ高結晶性のエピタキシャル膜であることが確認された。

【0074】次に、このZ r O₂ 薄膜を形成した単結晶基板を基板とし、基板温度900℃、基板回転数20rpm、酸素ガス導入手量15cc/分の条件で、基板表面に金属Yを供給することにより、Y₂O₃ 薄膜を形成した。金属Yの供給量は、Y₂O₃ に換算して40nmとした。このY₂O₃ 薄膜のR H E E D像は、図3に示されるようにシャープなスポット状であった。このことから、このY₂O₃ 薄膜は、結晶性が良好なエピタキシャル膜であり、かつ、表面に凹凸が存在することがわかる。このY₂O₃ 薄膜の断面を、透過型電子顕微鏡により観察したところ、高さ10nmのファセット面が存在し、ファセット面の比率は95%以上であった。

【0075】次に、Y₂O₃ 薄膜上に、金属薄膜として、厚さ100nmのP t 薄膜を形成した。基板温度は700℃、基板回転数は20rpmとした。このP t 薄膜のR H E E D像は、図4に示されるようにシャープなストリーク状であった。このことから、このP t 薄膜は、結晶性が良好なエピタキシャル膜であり、かつ、表面が分子レベルで平坦であることがわかる。

【0076】また、P t 薄膜表面について、J I S B 0610による十点平均粗さR z (基準長さ1000nm)を測定したところ、1.1~1.8nmであり、平坦性に優れていることが直接確認できた。

【0077】次に、P t 薄膜上に、厚さ30nmのP b T i O₃ 膜を形成した。具体的には、基板を600℃に加熱し、20rpmで回転させた。そして、E C R酸素源からラジカル酸素ガスを10cc/分の割合で導入し、基板

上にPbO、TiO_x (x=1.67)をそれぞれの蒸発源から供給することによりPbTiO₃膜を形成した。蒸発源からの供給量はPbO:TiO₂のモル比が2:1になるように制御しながら行った。形成されたPbTiO₃膜は、図5に示されるようにシャープなストリークを示し、表面が平坦で、結晶性が良好なエピタキシャル成長した膜となっていた。形成されたPbTiO₃膜の比抵抗は、 $2 \times 10^{10} \Omega \text{cm}$ であった。

【0078】ここで、電子デバイスの構造上、Pt薄膜を部分的にエッチングして、所望の寸法に加工しても良い。この場合、Pt薄膜上にはPbTiO₃はcube on cubeでエピタキシャル成長し、Pt薄膜が存在しない場所上には、PbTiO₃は45°面内回転してエピタキシャル成長することがある。この場合、PZTはPbTiO₃薄膜に対してエピタキシャルに成長する。つまり、Pt薄膜上にはPZTはcube on cubeでエピタキシャル成長し、Pt薄膜が存在しない場所上には、PZTも45°面内回転してエピタキシャル成長する。

【0079】次に、PbTiO₃薄膜上に、厚さ470nmのPZT膜を形成した。基板温度を600℃、基板回転を20rpmとして、ECR酸素源からラジカル酸素ガスを10cc/分の割合で導入した。基板上にPbO、TiO_x (x=1.67)およびZrをそれぞれの蒸発源から供給することによりPZT膜を形成した。蒸発源からの供給量はPbO:ZrO₂:TiO₂のモル比が2:0.25:0.75になるように制御しながら行った。

【0080】このPZT膜の組成(原子比)を蛍光X線分光法より調べたところ、

$$\text{Pb}/(\text{Ti}+\text{Zr})=1.00$$

$$\text{Zr}/\text{Ti}=0.330$$

であった。

【0081】形成されたPZT膜のRHEED像は、図6に示されるようにシャープなストリーク状のパターンを示した。また、上記の方法で作成した、PZT/PbTiO₃/Pt/Y₂O₃/ZrO₂/Si(100)構造の積層薄膜のX線回折を測定した結果、図7に示されるように、各層の(100)または(001)と等価なピークのみが観測され、この積層薄膜は、高結晶性のエピタキシャル成長した膜であることが確認された。

【0082】次に、この積層薄膜を用いて、図8に示した構造のFBAR素子を作製した。

【0083】図示するFBAR素子は、ビアホール21が形成されたSi(100)単結晶基板(以下、単にSi基板という)22を有し、Si基板22上に、酸化物薄膜等からなるバッファ層23、Pt等の導電性薄膜からなる下地電極24、PbTiO₃等のペロブスカイト型酸化物薄膜25、PZT等の強誘電体薄膜26およびAu等の導電薄膜からなる上部電極27をこの順で設けたものである。ビアホール21は、図中下面側からSi

を異方性エッチングすることにより形成したものであり、このビアホール21により、その上に積層された薄膜がダイヤフラムを構成している。Si基板22の下面は、ダイボンド剤30によりパッケージ31の底面に接着され、パッケージ31の上部は蓋33により封止されている。

【0084】まず、Si(100)基板22上に、ZrO₂、およびY₂O₃のバッファ層23、Ptの下地電極24をこの順で形成した後、Pt層24をエッチングにより部分的に除去してパターンニングし、その上にPbTiO₃のペロブスカイト型酸化物薄膜25、続いてPZT膜26を蒸着により形成した。ここで、Pt電極面積は20μm×20μmである。このとき、PbTiO₃及びPZT膜の一部はY₂O₃上に形成されることになるが、Pt上、Y₂O₃上ともにPbTiO₃およびPZT膜はエピタキシャル成長していることが、RHEEDにより確認された。PZT薄膜の組成はZr:Ti原子比で0.25:0.75とし、膜厚は500nmとした。続いて、Alからなる上部電極27を形成、電極面積が20μm×20μm角となるようにパターンニング加工し、Si基板22をエッチングすることによりビアホール21を形成した。最後に、ダイシング装置でチップに分割し、ダイボンド剤30を用いてパッケージ31に搭載した後、ワイヤー32により配線し、蓋33により封止して素子を完成させた。

【0085】このFBAR素子を測定した。最初に、PZT膜に直流電圧を印加しない状態で測定した。共振周波数、反共振周波数は、それぞれ2.2GHz、2.56GHzであった。共振・反共振周波数でのインピーダンス差は31dBであった。また、電気機械結合係数を求めると $k^2=39\%$ と、極めて優れた特性が得られた。これらの特性は、PZT膜に印加する直流電圧を変化させても、ほとんど変わらなかった。

【0086】比較のため、PbTiO₃層を有していない、PZT/Pt/Y₂O₃/ZrO₂/Si(100)構造の積層薄膜を用いたFBAR素子を作製した。積層薄膜の作製、および素子の作成方法は上記のPbTiO₃層を有したものと同一である。

【0087】このFBAR素子を測定したところ、PZT膜に直流電圧を印加しない場合にはほとんど共振および反共振が見られず、直流9Vの電圧を印加してもインピーダンス差、および電気機械結合係数は、最大でそれぞれ20dB、33%と、PbTiO₃を有する場合に比べ、劣っていた。

【0088】このことから、本発明の積層薄膜、およびそれを用いた電子デバイスは極めて優れた特性を持つことが分かった。

【0089】

【発明の効果】本発明では、Si(100)基板上にまずPbTiO₃等のペロブスカイト型酸化物薄膜をエピ

タキシャル成長させ、その上にPZT等の強誘電体膜をエビタキシャル成長させることにより、Si(100)基板上で優れた特性を有する強誘電体膜、その製造方法を得ることができる。

【0090】また、バッファ層をエッチング等により加工あるいは除去してパターンを形成した場合、ペロブスカイト型酸化物薄膜としてPbTiO₃等の、PZTに比べてペロブスカイト型構造の結晶を形成し易い材料を用いることにより、バッファ層が除去された部分での強誘電体薄膜の結晶性を高めたり、パイロクロア相の形成を抑えたりすることもできる。

【0091】本発明の積層薄膜は、各種電子デバイス、例えば半導体プロセスにより加工して、キャパシタおよびFETのゲートとして構成した半導体記憶装置、赤外線センサ等の薄膜強誘電体素子、AFM(原子間力顕微鏡)プローブ等により強誘電体を分極反転させて情報を記録する記録媒体、あるいは、移動体通信機等に利用される、FBAR等の薄膜振動子、薄膜VCO、薄膜フィルタ、液体噴射装置等に利用される薄膜圧電体素子、などに適用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の積層薄膜の形成に用いられる蒸着装置の一例を示す説明図である。

【図2】結晶構造を示す図面代用写真であって、Si単結晶基板上に形成されたZrO₂薄膜のRHEED像である。

【図3】結晶構造を示す図面代用写真であって、図2にRHEED像を示すZrO₂薄膜上に形成されたY₂O₃薄膜のRHEED像である。

【図4】結晶構造を示す図面代用写真であって、図3にRHEED像を示すY₂O₃薄膜上に形成されたPt薄膜のRHEED像である。

【図5】結晶構造を示す図面代用写真であって、図4にRHEED像を示すPt薄膜上に形成されたPbTiO₃

3 薄膜のRHEED像である。

【図6】結晶構造を示す図面代用写真であって、図5にRHEED像を示すPbTiO₃薄膜上に形成されたPZT薄膜のRHEED像である。

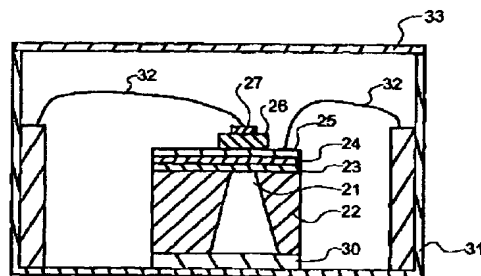
【図7】PZT/PbTiO₃/Pt/Y₂O₃/ZrO₂/Si(100)構造で形成された積層薄膜のX線回折チャートである。

【図8】本発明の積層薄膜を用いて作製したFBAR素子の構造図である。

【符号の説明】

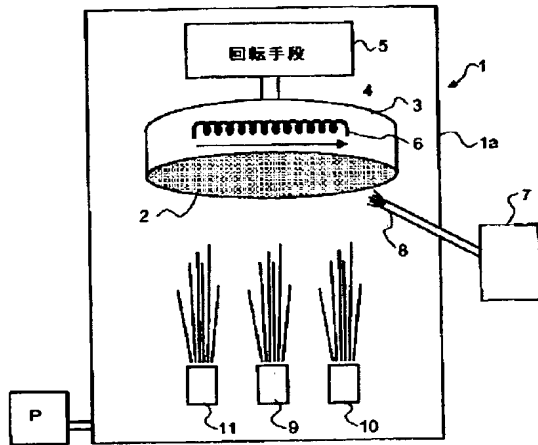
- 1 蒸着装置
- 1a 真空槽
- 2 基板
- 3 ホルダ
- 4 回転軸
- 5 モータ
- 6 ヒータ
- 7 酸化性ガス供給装置
- 8 酸化性ガス供給口
- 9 第1蒸発部
- 10 第2蒸発部
- 11 第3蒸発部
- 21 ビアホール
- 22 Si
- 23 ZrO₂ 薄膜
- 23 Y₂O₃ 薄膜
- 24 Pt 薄膜
- 25 PbTiO₃ 薄膜
- 26 PZT 薄膜
- 27 Al 電極
- 30 ダイボンド剤
- 31 パッケージ
- 32 ワイヤ
- 33 蓋

【図8】



BEST AVAILABLE COPY

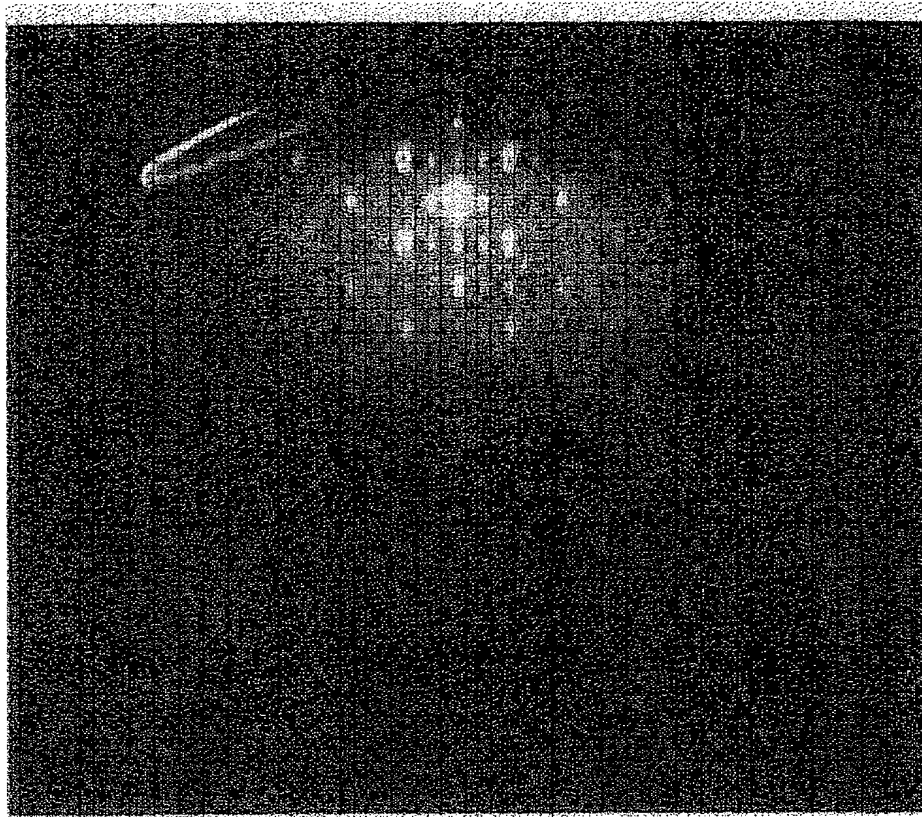
【図1】



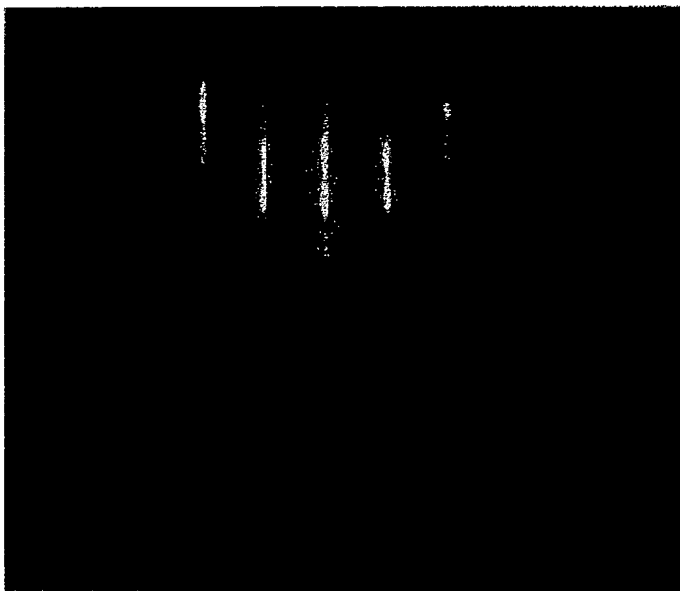
【図2】



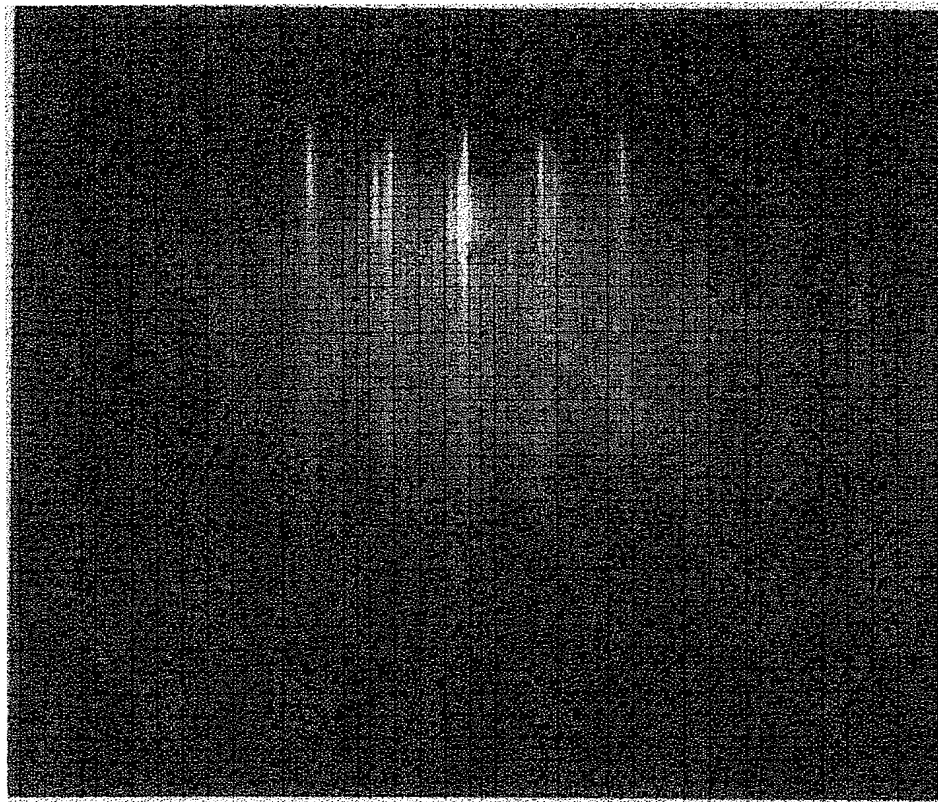
【図3】



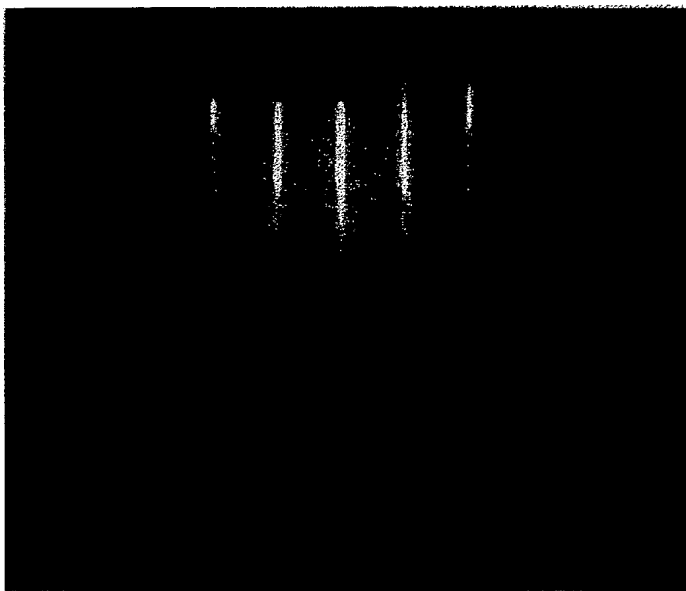
【図5】



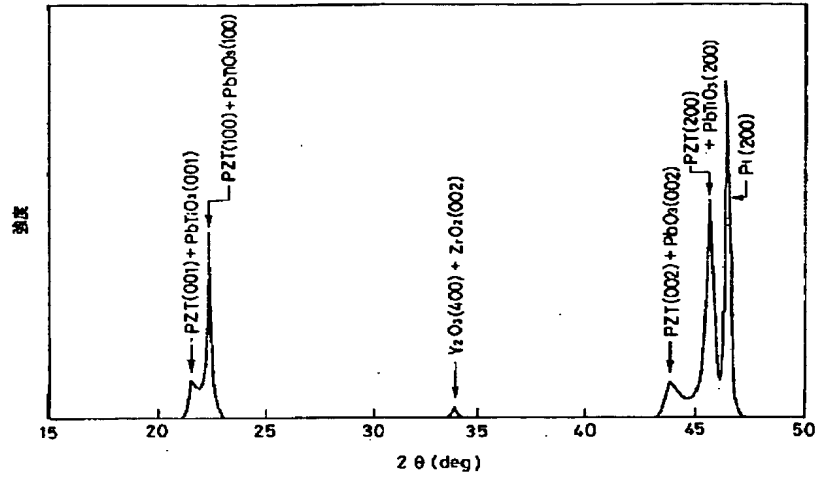
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード (参考)
H 0 1 L 41/18		H 0 1 L 41/18	I 0 1 Z
(72)発明者 齊藤 久俊 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ ーディーケイ株式会社内		F ターム(参考) 4G077 AA03 BC11 DA02 ED06 EF02 HA06 HA11	
(72)発明者 阿部 秀典 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ 30 ーディーケイ株式会社内		5F058 BA11 BB04 BC03 BD02 BD05 BF17 BJ01 5F103 AA01 DD27 GG01 HH03 RR06	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.